

Über unsymmetrische Diacylsulfide und ihre Spaltung mit Halogenen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Hans-Peter Steudel
aus Stuttgart

Marburg 1967

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Über unsymmetrische Diacylsulfide und ihre Spaltung mit Halogenen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Hans-Peter Steudel

aus Stuttgart

Marburg 1967

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen:	1. Dez. 1967
Tag der mündlichen Prüfung:	20. Dez. 1967
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Böhme
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. P.H. List

Die vorliegende Arbeit entstand auf
Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Horst Böhme

am Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie der Philipps-
Universität Marburg. Für die jederzeit
gewährte, großzügige Unterstützung möchte
ich Herrn Professor Böhme aufrichtig und
herzlich danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

T h e o r e t i s c h e r T e i l

	Seite
I. Einleitung	1
II'. Unsymmetrische Thiolcarbonsäure-anhydride	3
1) Das Verhalten unsymmetrischer Carbonsäureanhydride	3
2) Analytische Methoden	5
3) Allgemeine Darstellungsmethode	6
4) Acyl-p-nitrobenzoyl-sulfide	7
5) Acetyl-benzoyl-sulfid	11
6) Formyl-acyl-sulfide	18
III. Spaltung von unsymm. Diacylsulfiden mit Chlor	19
IV. Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide	22
1) Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid	24
2) Homologe Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide	30
V. Spaltung der Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide mit Halogenen	35
1) Überlegungen zur Spaltungsrichtung	35
2) Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid	37
3) Homologe Alkoxycarbonyl-sulphenylchloride	39
4) Spaltung von Acyl-äthoxycarbonyl-sulfiden mit Chlor	41
5) Alkoxycarbonyl-sulphenylbromide	42
VI. Acetyl-sulphenylbromid	44
VII. Bis-(alkoxycarbonyl)-sulfide und -disulfide und ihre Spaltung mit Chlor	50
VIII. Spaltung unsymmetrischer Diacyl-disulfide mit Chlor	55
IX. Umsetzungen mit Alkoxycarbonyl-sulphenylhalogeniden	57
X. Acyl-thiocyanate	59
XI. Umsetzungen von Acetyl-alkoxycarbonyl-sulfiden mit Aminen	64
XII. Unsymmetrische Dithio- und Trithio-kohlensäure-anhydride	67
1) Darstellung	67
2) Chlorspaltung von Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfid	70
XIII. Zusammenfassung	85

Experimenteller Teil

	Seite
Allgemeine Angaben	89
II. Unsymmetrische Thiolcarbonsäure-anhydride	
Benzoyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (4)	91
Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (5)	92
Untersuchung der Hydrolyseprodukte von "Acetyl-benzoyl-sulfid"	93
Nachweis der Symmetrisierungsprodukte von "Acetyl-benzoyl-sulfid"	94
Acetyl-benzoyl-sulfid (6)	94
Umacylierung in Gemischen aus Diacetylsulfid und Dibenzoylsulfid	96
Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit von Acetyl-benzoyl-sulfid (6) und von Vergleichssubstanzen	97
III. Spaltung von unsymm. Diacylsulfiden mit Chlor	
Umsetzung von Acetyl-benzoyl-sulfid (6) mit Chlor	98
p-Nitrobenzoyl-sulfenylchlorid (2d)	99
IV. Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide	
Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b)	100
Hydrolyse von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b)	101
O-Methyl-monothiokohlensaures Kalium (14a)	102
O-2-Propyl-monothiokohlensaures Kalium (14c)	102
O-tert.-Butyl-monothiokohlensaures Kalium (14e)	103
Umsetzung von O-methylmonothiokohlensaurem Kalium (14a) mit Acetylchlorid	103
Acetyl-2-propoxycarbonyl-sulfid (15c)	104
Acetyl-n-butoxycarbonyl-sulfid (15d)	105
Acetyl-tert.-butoxycarbonyl-sulfid (15e)	106
Trichloracetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18a)	106
Phenacetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18b)	107
Benzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18c)	109
p-Nitrobenzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18d)	110
3,5-Dinitrobenzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18e)	111

V. Spaltung der Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide mit Halogenen

Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20b)	112
Umsetzung von Acetyl-methoxycarbonyl-sulfid (15a) mit Chlor	112
2-Propoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20c)	113
n-Butoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20d)	114
tert.-Butoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20e)	114
Umsetzung von Phenacetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18b) mit Chlor	115
Äthoxycarbonyl-sulfenylbromid (21b)	116
2-Propoxycarbonyl-sulfenylbromid (21c)	116

VI. Acetyl-sulfenylbromid

Umsetzung von Diacetylsulfid mit Chlor; Untersuchung durch Protonenresonanzspektren	118
Acetyl-sulfenylbromid (24)	118
Umsetzung von Acetyl-sulfenylbromid (24) mit Thiophenol	120

VII. Bis-(alkoxycarbonyl)-sulfide und -disulfide und ihre Spaltung mit Chlor

Bis-(2-propoxycarbonyl)-sulfid (16c)	121
Bis-(n-butoxycarbonyl)-sulfid (16d)	121
Umsetzung von O-tert.-butylmonothiokohlensäurem Kalium (14e) mit Halogencyanen	122
Bis-(methoxycarbonyl)-disulfid (22a)	123
Bis-(2-propoxycarbonyl)-disulfid (22c)	124
Bis-(n-butoxycarbonyl)-disulfid (22d)	124
Umsetzungen von Bis-(methoxycarbonyl)-sulfid (16a) mit Chlor	125
Umsetzung von Bis-(methoxycarbonyl)-disulfid (22a) mit Chlor	126

VIII. Spaltung unsymm. Diacyl-disulfide mit Chlor

Acetyl-2-propoxycarbonyl-disulfid (30)	127
2-Propoxycarbonyl-thiosulfenylchlorid (29c)	128

IX. Umsetzungen mit Alkoxycarbonyl-sulfenylhalogeniden

Bis-(methoxycarbonyl)-trisulfid (31)	129
Phenyl-äthoxycarbonyl-disulfid (32a)	129

Phenyl-methoxycarbonyl-trisulfid (32b)	130
Äthoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid (34b)	130
2-Propoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid (34c)	131
n-Butoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid (34d)	132
tert.-Butoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid (34e)	132
(2-Bromcyclohexyl)-(2-propoxycarbonyl)-sulfid (36a)	132
X. Acyl-thiocyanate	
Umsetzungen von Acyl-sulfenylhalogeniden (2) mit Alkalicyaniden	134
Umsetzungen von Bender'schem Salz (14b) mit Halogencyanen	134
XI. Umsetzungen von Acetyl-alkoxycarbonyl-sulfiden mit Aminen	
Umsetzung von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) mit Anilin	135
mit Morpholin	136
mit n-Butylamin	137
XII. Unsymmetrische Dithio- und Trithio-kohlensäureanhydride	
Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfid (44)	138
Umsetzung von Kalium-äthyltrithiocarbonat mit Acetylchlorid	139
Umsetzung von Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfid (44) mit Chlor	139
Umsetzung von (48) mit 2,4-Dinitrothiophenol	141
Bis-(N-phenylcarbamoyl)-trisulfid (51)	141
Umsetzung von (48) mit 1 Mol Cyclohexen	142
Umsetzung von (48) mit 2 Mol Cyclohexen	143
Thermische Zersetzung von (48)	144
Umsetzung von (54) mit Methylmerkaptan	145

Theoretischer Teil

I. Einleitung

Wird Diacetylsulfid (1a) mit Chlor umgesetzt, so entsteht, wie H.Böhme und M.Clement¹⁾ zeigen konnten, neben Acetylchlorid Acetyl-sulfenylchlorid (2a):



a) R = CH₃- b) R = Cl₃C- c) R = C₆H₅-

Dieses erwies sich wegen seiner Reaktionsfähigkeit als sehr geeignet, die Thioacetylgruppe in die verschiedensten Verbindungen einzuführen²⁻⁶⁾. Die Chlorspaltung anderer Diacylsulfide als des Diacetylsulfids, die zu homologen Acyl-sulfenylchloriden führen sollte, machte jedoch häufig Schwierigkeiten.

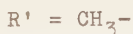
Bis-(trichloracetyl)-sulfid (1b) z.B. reagierte nicht mit Chlor⁷⁾. Wurde aber statt dieses symmetrischen das unsymmetrische Acetyl-trichloracetyl-sulfid (3b) eingesetzt, trat Spaltung in Trichloracetyl-sulfenylchlorid (2b) und Acetylchlorid ein.

-
- 1) H.Böhme und M.Clement, Liebigs Ann.Chem. 576, 61 (1952)
 - 2) H.Böhme, F.Freimuth u. E.Mundlos, Chem.Ber. 87, 1001 (1954)
 - 3) H.Böhme und G.Zinner, Liebigs Ann.Chem. 585, 142 (1954)
 - 4) H.Böhme, H.Bezzenberger und H.-D.Stachel, Liebigs Ann.Chem. 602, 1 (1957)
 - 5) H.Böhme und H.-D.Stachel, Liebigs Ann.Chem. 606, 79 (1957)
 - 6) H.Böhme und H.-W.Goubeaud, Chem.Ber. 92, 366 (1959)
 - 7) H.Böhme, H.-W.Goubeaud und H.-D.Stachel, Chem.Ber. 92, 362 (1959)

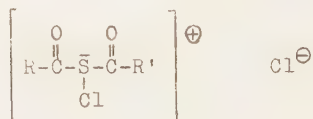


(3)

(2)



Dieses Ergebnis stützt die Annahme, daß die Reaktion über eine sulfoniumsalzartige Zwischenverbindung



läuft¹⁾. Diese zerfällt unter Abspaltung des stabilsten Kations - hier des Acetylkations -, das mit dem Chloranion zum Säurechlorid zusammentritt.

Aus der gleichen Überlegung heraus war Acetyl-benzoylsulfid (3c) aus Kaliumthiobenzoat und Acetylchlorid hergestellt und mit Chlor gespalten worden, nachdem das (symmetrische) Dibenzoylsulfid (1c) mit Chlor ein nicht trennbares Gemisch von Benzoyl-sulphenylchlorid (2c) und Benzoylchlorid ergeben hatte¹⁾. Hier führte allerdings die Anwendung des unsymm. Sulfids nicht zum gewünschten Erfolg, da ebenfalls ein Gemisch von Benzoyl-sulphenylchlorid und Benzoylchlorid entstand. Formal waren also beide Acyl-Schwefel-Bindungen gespalten worden.

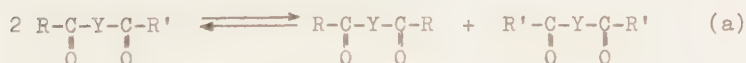
Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden unsymm. Thioanhydride gegenüber Chlor und die Möglichkeit, durch

die wahl geeigneter Säurereste in solchen unsymm. Diacylsulfiden zu neuen Acyl-sulphenylhalogeniden zu kommen, führten zur vorliegenden Arbeit.

II. Unsymmetrische Thiolcarbonsäure-anhydride

Das Verhalten unsymmetrischer Carbonsäureanhydride

In der Literatur finden sich, außer in den genannten Arbeiten von H.Böhme u. Mitarb.¹⁾⁷⁾, keine Angaben über unsymm. Diacylsulfide oder Thiolcarbonsäure-anhydride. Ihre Bearbeitung ist durch die große Neigung zur Symmetrisierung, die für sie in Analogie zu den länger bekannten gemischten Carbonsäureanhydriden⁸⁻¹⁰⁾ zu erwarten ist, sehr erschwert.



Y = O oder S

Bei den unsymmetrischen Carbonsäureanhydriden läuft die Symmetrisierung bis zu einem Gleichgewicht, das auch von einer Seite der symmetrischen Produkte aus erreicht werden kann, und dessen Lage von der Art der beiden Acylgruppen

8) J.v.Braun, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 2743 (1909)

9) A.R.Emery und V.Gold, J.chem.Soc. [London] 1950, 1443; 1447; 1455

10) D.P.N.Satchell, Quart.Rev. [London] 17, 160 (1912)

abhängt. Die geringe Zahl untersuchter Verbindungen läßt allerdings keine zuverlässige Voraussage über die Beständigkeit gemischter Carbonsäure-(oder Thiolcarbonsäure)-anhydride zu. Beim Essigsäure-trifluoressigsäure-anhydrid¹¹⁾¹²⁾ z.B. liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite des unsymm. Produkts, während sich die Anhydride der Essigsäure mit Buttersäure¹³⁾, Benzoesäure¹⁴⁾ und Ameisensäure¹⁵⁾ mit höheren Konzentrationen der symmetrischen Produkte im Gleichgewicht befinden.

Die Anhydride der Essigsäure mit Mono-, Di- und Trichloressigsäure schließlich werden als nicht symmetrisiert beschrieben⁹⁾. Quadbeck¹⁶⁾ führt an, Essigsäure-carbonsäure-anhydride neigten umso mehr zur Symmetrisierung, je "größer" der Acylrest sei, ohne dies allerdings zu belegen. Offensichtlich beeinflußt, wahrscheinlich neben sterischen Effekten, die unterschiedliche Polarisierung der Bindungen zwischen Acylresten und Brückenatom die Lage des Gleichgewichts und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Wie bei den Carbonsäureanhydriden sollten Wärmezufuhr¹⁶⁾, katalytisch wirkende freie Säure¹⁷⁾ und polare Lösungsmittel¹⁰⁾ die Symmetrisierung begünstigen.

11) E.J.Bourne, M.Stacey, J.C.Tatlow und R.Worrall, J.chem.Soc. [London] 1954, 2006

12) A.F.Ferris und W.D.Emmons, J.Amer.chem.Soc. 75, 232 (1953)

13) L.Brown und I.F.Trotter, J.chem.Soc. [London] 1951, 87

14) C.D.Hurd und M.F.Dull, J.Amer.chem.Soc. 54, 3427 (1932)

15) W.Stevens und A.van Es, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 83, 863 (1964)

16) G.Quadbeck, Angew.Chem. 68, 361 (1956)

17) J.M.Tedder, Chem.Reviews 55, 787 (1955)

Analytische Methoden

Für die Unterscheidung eines unsymmetrischen Anhydrids von einem äquimolaren Gemisch seiner Symmetrisierungsprodukte gibt es nur wenige Methoden, die zudem in ihrer Anwendungsbreite beschränkt sind. Sie seien kurz erläutert:

- 1) Feste asymmetrische Anhydride zeigen im Gemisch auch mit dem entsprechenden höherschmelzenden symmetrischen Anhydrid eine Schmelzpunktsdepression. Der Schmelzpunkt einer äquimolaren Mischung zweier symmetrischer Anhydride müßte dagegen ansteigen, wenn der Anteil der höherschmelzenden Komponente vergrößert würde. Voraussetzung ist, daß während der Anheizperiode des Schmelzpunktsgeräts keine Symmetrisierung eintritt!
- 2) Ein homogenes unsymmetrisches Anhydrid reagiert bei seiner Hydrolyse nach der 1. Ordnung; bei einem Gemisch zweier verschiedener Anhydride sollte die Hydrolysen"konstante" einen Gang mit der Zeit aufweisen, da das reaktivere Anhydrid schneller verbraucht wird^{9) 18)}. Die Hydrolysegeschwindigkeit muß dabei wesentlich größer als die Symmetrisierungsgeschwindigkeit sein. Da aber die entstehende freie Säure die Symmetrisierung katalysiert, ist diese Methode als problematisch anzusehen.
- 3) Gemischte Carbonsäureanhydride zeigen im IR-Spektrum bei etwa 1000 cm^{-1} eine Bande für die Valenzschwingung des

18) K.-H.Meyer-Dulheuer, Diss.Marburg 1964

Brückensauerstoffs, die gegenüber den Banden der symm. Anhydride etwas verschoben ist. Sie läßt sich zur Bestimmung des Anteils an unsymmetrischer Verbindung benutzen¹³⁾.

- 4) Die Protonenresonanz-Untersuchung¹⁵⁾ übertrifft alle genannten Methoden an Genauigkeit und Zuverlässigkeit. Sie ist anwendbar, wenn zumindest einer der beiden Acylreste des Anhydrids zu einem Singulett oder einfachen Multiplett Anlaß gibt. Ich verwendete vorzüglich diese Methode zur Prüfung der unsymmetrischen Thioanhydride, weswegen Einzelheiten unten beschrieben sind.

Allgemeine Darstellungsmethode

Zur Darstellung unsymmetrischer Thiolcarbonsäureanhydride wurde eine Thiolcarbonsäure mit einem Carbonsäurechlorid unter wasserfreien Bedingungen umgesetzt. Dabei erwies es sich als günstig, das feingepulverte Alkalisalz der Thiolsäure zu verwenden, es in einem inerten Lösungsmittel zu suspendieren und die Lösung des Säurechlorids in der Kälte zuzutropfen.



(3)

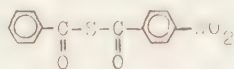
Aus Säurechlorid und freier Thiolsäure erhielt ich immer nur symmetrische Thioanhydride, offensichtlich wegen der

oben erwähnten katalytischen Wirkung von Säure auf die Symmetrisierung.

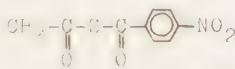
Das Fortschreiten der Reaktion, die im allgemeinen in wenigen Stunden beendet war, ließ sich an Proben der festen und flüssigen Phase der Suspension leicht verfolgen. Nicht umgesetztes thioisäures Salz wurde jodometrisch bestimmt, überschüssiges Säurechlorid durch Prüfung auf Halogen erkannt. Die Aufarbeitung des Ansatzes mußte unter Feuchtigkeitsausschluß und bei niedriger Temperatur vorgenommen werden.

Acyl-p-nitrobenzoyl-sulfide

Auf die oben beschriebene Weise erhielt ich aus Kaliumthiobenzoat und p-Nitrobenzoylchlorid in Methylenchlorid Benzoyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (4) als feine, gelbe Kristalle, die sich durch Umfällen aus Methylenchlorid/Petroläther reinigen ließen.



(4)



(5)

Schmp. 108°, korr., Misch-Schmp. mit Bis-(p-nitrobenzoyl)-sulfid 102°, gemessen auf dem Metallblock zur Bestimmung des Sofortschmelzpunktes nach H.Böhme¹⁹⁾. Die Probe wird

19) H.Böhme, Arch.Pharmaz. 299, 727 (1966)

hierbei keiner Erwärmung während der Anheizzeit ausgesetzt, in deren Folge ich - bei Verwendung anderer Geräte - tiefer liegende und schwankende Werte erhalten hatte.

Die Identität der Substanz als nicht symmetrisiertes Anhydrid ist durch ihr Verhalten bei der fraktionierten Fällung, in Verbindung mit der Elementaranalyse, und durch ihr Schmelzverhalten ausreichend gesichert. Ein zusätzlicher Beweis durch die IR-Spektroskopie konnte nicht erbracht werden, denn im Spektrum fand sich, auch im Bereich der C-S-Schwingungen, keine für das gemischte Thioanhydrid charakteristische Bande.

Erwartungsgemäß war die Stabilität von Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (5) geringer - es konnte nur im Gemisch mit seinen Symmetrisierungsprodukten erhalten werden. Die Rohsubstanz war aus dem Kaliumsalz der p-Nitrothiobenzoessäure²⁰⁾ und Acetylchlorid in Äther dargestellt worden; Kaliumthioacetat und p-Nitrobenzoylchlorid hatten nicht ragiert. Versuche, das Rohprodukt umzukristallisieren, führten nur zu symmetrischen Thioanhydriden. Wurde es dagegen mit wenig Petroläther in der Kälte extrahiert, so wurden zwar Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (5) und Diacetylsulfid (1a), Bis-(p-nitrobenzoyl)-sulfid jedoch nur in geringem Maße gelöst. Letzteres fand sich zu etwa 20 % in dem Extrakt, aus dem Lösungsmittel und Diacetylsulfid i.V. abgesaugt worden waren.

20) O.Kym, Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 3532 (1899)

Bei der Aufbewahrung dieses Gemisches aus Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (5) und Bis-(p-nitrobenzoyl)-sulfid während einiger Tage im Kühlschrank trat keine weitere Symmetrisierung ein. Das konnte sehr einfach im Protonenresonanzspektrum (Abb.1) erkannt werden, zu dessen Messung die

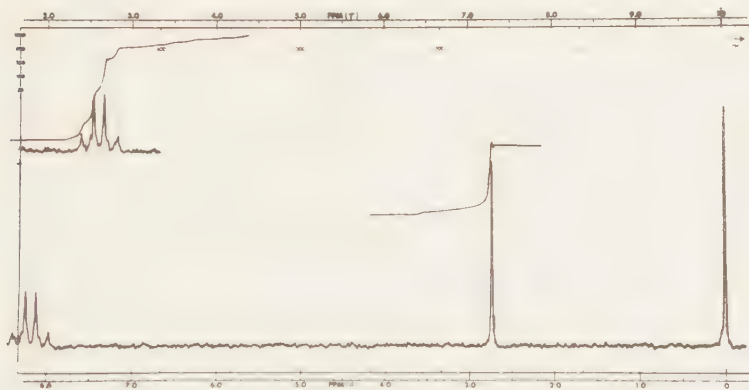


Abb. 1

Protonenresonanzspektrum von Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (5). (In CCl_4 ; TMS als inn. Standard).

Probe unmittelbar vorher in Tetrachlorkohlenstoff gelöst wurde. Im Bereich für die Protonen der Acetylgruppe²¹⁾ tritt nur ein Singulett auf ($\delta = 2,73$ ppm), wogegen für das Symmetrisierungsprodukt Diacetylsulfid ein weiteres Singulett bei $\delta = 2,58$ ppm (Abb.2) zu erwarten gewesen wäre. Das Multiplett bei $\delta = 8,2$ ppm in Abb.1 ist den Phenylprotonen zuzuordnen.

21) H.Suhr, "Anwendungen d.kernmagn.Resonanz in d.org. Chemie", Springer-Verlag Berlin (1965)

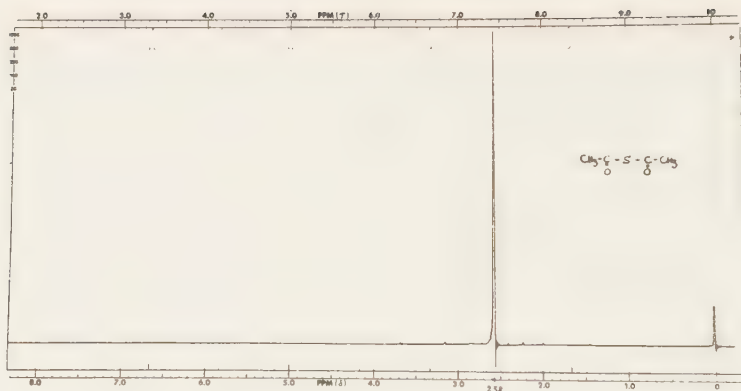


Abb. 2

Protonenresonanzspektrum von Diacetylsulfid (1a).
(In CCl_4 ; TMS als inn. Standard).

Das Spektrum von (5) gestattet gleichzeitig quantitative Aussagen: da sich die Intensitäten der Signale wie 3,0 : 4,8 verhalten, für die Reinsubstanz jedoch das Verhältnis 3,0 : 4,0 zu erwarten ist, errechnet sich der Anteil an Bis-(p-nitrobenzoyl)-sulfid im Gemisch zu 14 Gew. %. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der Elementaranalyse berechneten (20 Gew. %).

Die Leistungsfähigkeit der Protonenresonanzspektroskopie bei der Untersuchung asymmetrischer Verbindungen ist damit eindrucksvoll bewiesen. Sie stellt sich als eine einfache und sichere Methode dar, das Ausbleiben oder Fortschreiten einer Symmetrisierung nachzuweisen.

entstehen, wenn man annimmt, daß zwischen Carbonsäure und Thiolsäure keine nennenswerte Umacylierung stattfindet.

Ich arbeitete diese Untersuchung nach, wobei ich Dibenzoyldisulfid (7) nicht durch Isolieren und Wägen (ich hatte dabei stark streuende Werte erhalten), sondern durch Vergleich der Extinktionen von Probelösung und Lösung der Reinsubstanz beim Absorptionsmaximum im UV-Spektrum bestimmte, und fand 54 % Dibenzoyldisulfid (7). Das entspricht einer fast vollständig symmetrisierten Substanz. Tatsächlich ließ sich aus ihr bei Zimmertemperatur an der Ölpumpe Diacetylsulfid (1a) absaugen und in einer Kältefalle kondensieren. Aus dem Rückstand kristallisierte Dibenzoylsulfid (1c).

Beim Wiederholen der Darstellung von (6) für Protonenresonanz-Untersuchungen setzte ich in der Kälte Kaliumthiobenzoat und Acetylchlorid in Äther um und arbeitete bei Temperaturen von unter $+10^{\circ}$ auf. Statt des beschriebenen gelben Öls erhielt ich Kristallblättchen, Schmp. 21° . Eine 15 Minuten lang auf 25° erwärmte Probe der Substanz erstarrte bei -10° auch nach dem Impfen nicht. Die Elementaranalyse der Schmelze stimmte mit den für Acetylbenzoylsulfid (6) berechneten Werten überein. Offensichtlich stellen die Kristalle (die im Kühlschrank einige Wochen haltbar waren) die reine unsymm. Verbindung dar, die nach dem Schmelzen schnell symmetrisierte und ein Gemisch mit Schmelzpunktsdepression ergab.

Diese Annahme konnte durch ein Protonenresonanzspektrum belegt werden. Eine bei 0° hergestellte und gemessene Lösung der Kristalle von Acetyl-benzoyl-sulfid (6) in Tetrachlorkohlenstoff (Abb.3) zeigt neben den Signalen des aromatischen Rests ($\delta = 7,7$ ppm) ein den Protonen der Acetylgruppe zuzuordnendes Signal ($\delta = 2,72$ ppm). Das Spektrum

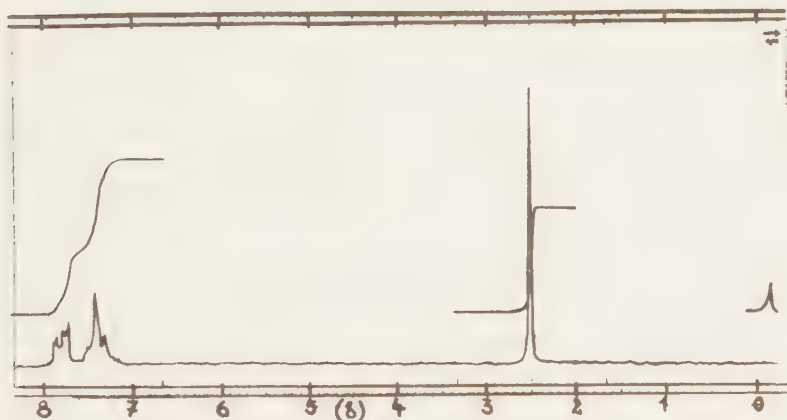


Abb. 3

Protonenresonanzspektrum von Acetyl-benzoyl-sulfid (6).
(Bei 0° C in CCl_4 ; TMS als äußerer Standard)

einer 24 Std. auf 25° erwärmten Probe dagegen (Abb. 4) weist z w e i Methylsignale ($\delta = 2,54$ ppm und $\delta = 2,75$ ppm) auf. Das zur höheren Feldstärke verschobene ist Diacetyl-sulfid (Reinsubstanz $\delta = 2,58$ ppm; Abb.2), das bei niedrigerer Feldstärke unverändertem Acetyl-benzoyl-sulfid (6) zuzuordnen. Die Flächen der Signale verhalten sich wie 1 : 0,8, was einem Anteil von 56 Mol % asymmetrischem Sulfid entspricht.

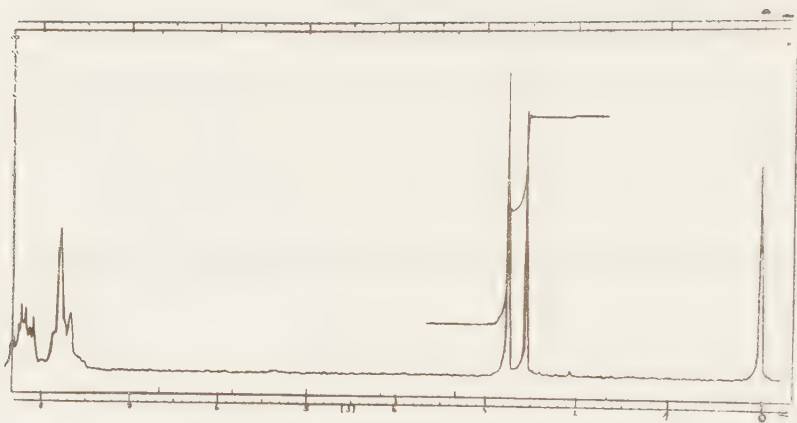


Abb. 4

Protonenresonanzspektrum von symmetrisiertem Acetylbenzoyl-sulfid (6), 24 Std. auf 25° gehalten. (In CCl₄; TMS als inn. Standard)

Eine andere Probe, die in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dann erst 24 Std. auf 25° gehalten worden war, symmetrisierte weit weniger (84 % asymmetrisches Sulfid). Wie erwartet, ist die Symmetrisierungstendenz in einem weniger polaren Medium, als es die Schmelze der Substanz darstellt, geringer; zudem dürfte die Verdünnung (mit einem inerten Lösungsmittel) die Reaktivität der gelösten Moleküle untereinander verkleinern.

Die Symmetrisierung läuft, wie bei den unsymmetrischen Carbonsäureanhydriden, nur bis zu einem Gleichgewicht (Gl.a, S. 3). In den Protonenresonanzspektren eines äquimolaren Gemisches aus Diacetylsulfid und Dibenzoyl-

sulfid erscheint entsprechend nach kurzer Zeit das für Acetyl-benzoyl-sulfid charakteristische Signal ($\delta = 2,72$ ppm).

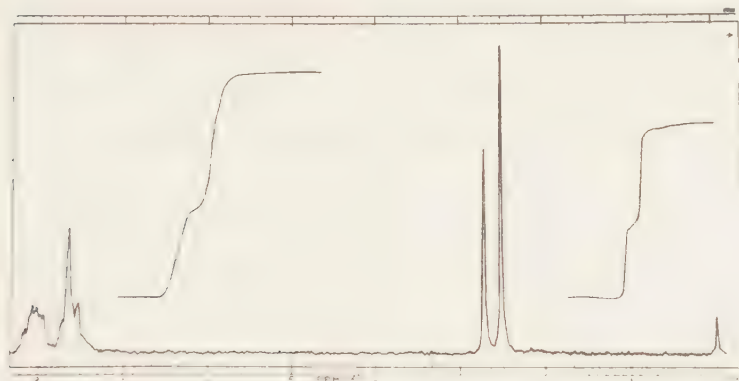


Abb. 5

Protonenresonanzspektrum einer äquimolaren Mischung von Diacetylsulfid (1a) und Dibenzoylsulfid (1c), nach 6 Std. bei Zimmertemperatur. (In CCl_4 ; TMS als inn. Standard).

Seine Intensität nimmt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu - nach 6 Std. waren z.B. bereits 40 Mol % unsymmetrisches Anhydrid enthalten (Abb.5).

Genaue Aussagen sind aus diesen orientierenden Versuchen nicht zu erhalten, sie gestatten jedoch die Annahme, daß in einem Gemisch mit ungefähr 50 % Anhydrid Gleichgewicht herrscht. Offensichtlich vollziehen die Acylgruppen in dem System aus einem unsymm. Thioanhydrid mit seinen Symmetrisierungsprodukten einen schnellen Platzwechsel am S-Atom. Eine durchschnittlich kürzere Haftungsdauer der Acylgruppe am Schwefel (bei S-Anhydriden) als am

Sauerstoff (bei O-Anhydriden) ist auch aus der stärker acylierenden Wirkung der Thioisäuren gegenüber den Carbonsäuren¹⁰⁾ zu erwarten (geringere Nucleophilie des Schwefels). Ferner scheint die rasche und weitgehende Umacylierung auch von der "symmetrischen Seite" aus darauf hinzuweisen, daß die beiden symm. Thioanhydride energetisch nur wenig bevorzugt sind.

Bei der Untersuchung der Hydrolyse erhielt ich, wie nach den geschilderten Beobachtungen zu erwarten, für eine geschmolzene (und dadurch teilweise symmetrisierte) Probe von Acetyl-benzoyl-sulfid (6) eine mit der Zeit sich ändernde "Konstante" 1.Ordnung. Denn noch schneller als in

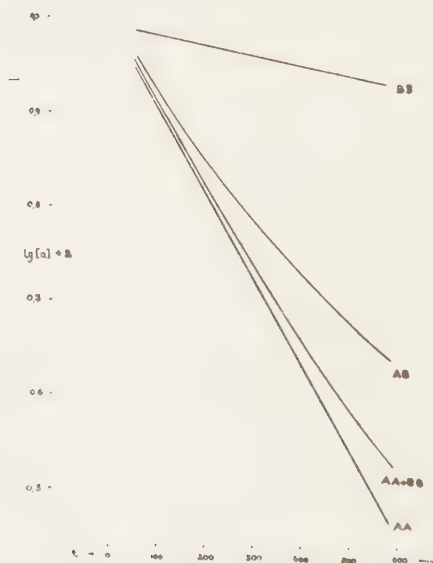


Abb. 6

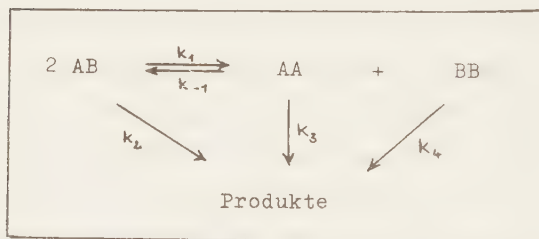
Messung der Hydrolysegeschwindigkeit von symmetrisiertem Acetyl-benzoyl-sulfid (6), und von Vergleichssubstanzen. Erklärung s. Text.

Tetrachlorkohlenstoff oder in der Schmelze sollte in Aceton/Wasser (worin die Hydrolyse gemessen wurde) die Symmetrisierung voranschreiten und dabei ähnlich schnell wie die Hydrolyse selbst sein. In Abb. 6 sind die Logarithmen (um einen konst. Faktor erweitert) der zur Zeit t noch vorhandenen Thioanhydrid-Konzentrationen $[a]$ von Diacetylsulfid (AA), Dibenzoylsulfid (BB), einer frisch hergestellten Schmelze von Acetyl-benzoyl-sulfid (AB) und einer frisch hergestellten äquimolaren Mischung (AA + BB) gegen die Zeit t aufgetragen. Die homogenen Substanzen AA und BB geben eine Gerade (Hydrolyse 1.Ordnung), die Gemische AB und AA + BB zeigen abnehmende Hydrolysegeschwindigkeit. Die Konstanten betragen in Aceton/Wasser (65 Vol./35 Vol.) bei 25° für Diacetylsulfid $k = 3,57 \cdot 10^{-5}$ und für Dibenzoylsulfid $k = 0,58 \cdot 10^{-5}$. Dieser letztere Wert stimmt gut mit nach der Durchführung meines Versuchs veröffentlichten Ergebnissen²²⁾ überein. Die Thioanhydrid-Konzentration $[a]$ wurde nach der Methode von Emery und Gold⁹⁾ durch acidimetrische Titration von aliquoten Teilen der Reaktionsmischung bestimmt, die in eine Anilin/Aceton/Wasser-Mischung pipettiert worden waren. Das in der Lösung noch vorhanden gewesene Anhydrid reagiert praktisch sofort mit Anilin und setzt e i n Mol Säure pro Mol Anhydrid frei; weil bei der Hydrolyse z w e i Mol Säure entstehen,



22) J.Hipkin u. D.P.N.Satchell, J.chem.Soc.[London] 1966, 345

läßt sich $[a]$ berechnen. Das komplizierte System (b), in dem vor die Hydrolyse ein Gleichgewicht geschaltet ist,



(b)

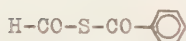
läßt aus dem Verlauf der Kurven AB und AA + BB außer der bereits erwähnten Folgerung, die Substanz sei uneinheitlich, keine weiteren Schlüsse zu. Messungen der Hydrolysegeschwindigkeit sind demnach ungeeignet. die Homogenität von Acetyl-benzoyl-sulfid (6) und, aus den oben genannten Gründen, wahrscheinlich überhaupt von unsymm. Thioanhydriden zu erweisen.

Das wurde vollends durch das Protonenresonanzspektrum einer kristallinen Probe von (6), die wie zur Hydrolyse in (hier deuteriertem) Aceton/Wasser-Gemisch gelöst worden war, erhärtet. Neben den Hydrolyseprodukten trat das Symmetrisierungsprodukt Diacetylsulfid mit einem intensiven Signal auf.

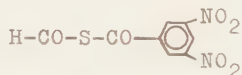
Formyl-acyl-sulfide

Als weitere unsymmetrische Thioanhydride versuchte ich Formyl-benzoyl-sulfid (8) und Formyl-3,5-dinitro-

benzoyl-sulfid (9) aus Natriumthioformiat²³⁾ und den entsprechenden Säurechloriden darzustellen.



(8)



(9)

Dies mißlang jedoch in beiden Fällen; ich erhielt nur polymere, schwefelreiche Festkörper.

III. Spaltung von unsymm. Diacylsulfiden mit Chlor

Bei der Umsetzung ihres vermeintlichen Acetyl-benzoyl-sulfids mit Chlor hatten H.Böhme und M.Clement¹⁾ Benzoyl-sulfenylchlorid (2c) im (durch Destillation nicht trennbaren) Gemisch mit Benzoylchlorid erhalten. Würde ich mit einheitlichem Acetyl-benzoyl-sulfid (6) zu reinem Acyl-sulfenylchlorid gelangen? Das war leider nicht der Fall. Bei -20° in Tetrachlorkohlenstoff hergestelltes und ohne Isolieren in der Kälte mit Chlor umgesetztes Acetyl-benzoyl-sulfid (6) ergab ebenso Fraktionen mit bestenfalls 67 % Benzoyl-sulfenylchlorid (2c) und 33 % Benzoylchlorid; außerdem fiel reichlich Dibenzoyldisulfid (7) an.

Nach der Deutung, die H.Böhme und M.Clement¹⁾ dem Entstehen von Benzoylchlorid geben, ist dieses Ergebnis

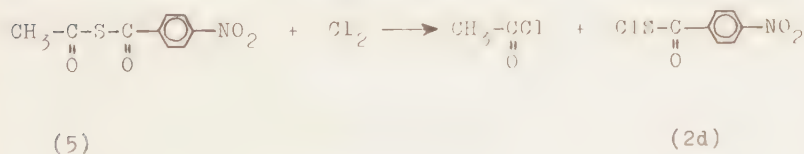
23) V.Auger, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 139, 798 (1904)

erst die nachfolgende Spaltung dieses Diacyldisulfids, die, besonders in der Wärme (Destillation!), durch intermediär gebildetes Chlor oder durch Sulfenylchlorid selber eintritt, führt dann zu Benzoylchlorid.

Das bedeutet, daß Benzoyl-sulfenylchlorid, unabhängig von seiner Darstellungsweise, nicht durch Destillation gereinigt werden kann.

Ich konnte meine Annahme durch das Protonenresonanzspektrum eines Gemischs von unsymm. Diacylsulfid (6) mit überschüssigem Chlor bestätigen. Weder nach einer noch nach sieben Stunden Reaktionszeit waren Acetylverbindungen (deren Singulets im Bereich $\delta = 2-3$ ppm zu erwarten wären) außer Acetylchlorid entstanden. Unsymmetrisches Diacyldisulfid (11) entsteht also nicht, ebenso erweist sich, daß (6) nur einsinnig zwischen Acetylrest und Schwefel gespalten wird.

Das in gleicher Weise untersuchte Acetyl-p-nitrobenzoylsulfid (5) spaltete auch ausschließlich in p-Nitrobenzoylsulfenylchlorid (2d) und Acetylchlorid.



Beim präparativen Aufarbeiten fiel (2d) sehr rein in Form gelber Nadeln an. Es ist das erste kristalline Acyl-sulfenyl-

halogenid überhaupt und zeichnet sich durch große Beständigkeit aus, so daß es unter Feuchtigkeitsausschluß monatelang aufbewahrt werden kann.

IV. Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide

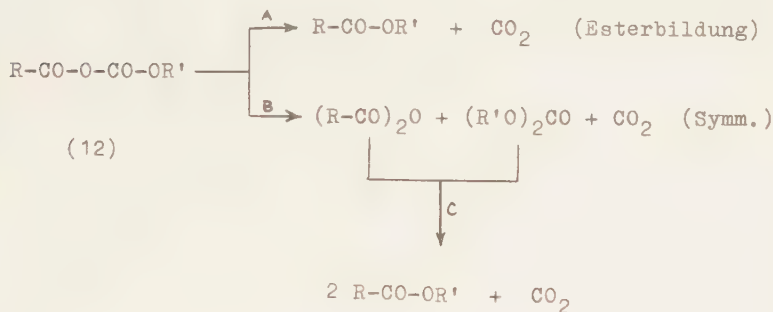
Größere Stabilität, als sie die unsymm. Thiolcarbonsäure-anhydride besitzen, durfte ich für Thioanhydride mit einem Kohlensäureester- und einem Carbonsäure-rest erwarten, wenn ich wieder die sauerstoffanalogen Verbindungen zum Vergleich heranzog. Carbonsäure-kohlensäure-anhydride (12) haben in letzter Zeit besondere Aufmerksamkeit gefunden, weswegen ihre Eigenschaften hier kurz vorangestellt seien.

Zu ihrer Darstellung werden Chlorkohlensäureester und Carbonsäure vereinigt. Dieses Gemisch kann roh als Acylierungsmittel z.B. zur Peptidsynthese verwendet werden, da die Reaktionsbedingungen dabei vergleichsweise mild sind. Die Reincarstellung führten erst vor wenigen Jahren Tarbell und Leister²⁴⁾ durch; sie wiesen auf die geringe thermische und hydrolytische Empfindlichkeit ihrer Produkte hin. Windholz²⁵⁾ fand, daß die Tendenz zur Zersetzung mit zunehmenden p_K -Wert der Carbonsäure (in einer Reihe von substituierten Essigsäuren) geringer wurde, wenn gleich-

24) D.S.Tarbell und N.A.Leister, J.org.Chemistry 23, 1149 (1958)

25) T.B.Windholz, J.org.Chemistry 23, 2044 (1958); 25, 1703 (1960)

zeitig der Kohlensäureester-Rest unverändert blieb. Als Maß wählte er die CO_2 -Entwicklung, die nach folgendem Schema beim Erhitzen eintritt:



Carbonsäure-kohlensäure-thioanhydride oder Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide (13) sind aber trotz der analog



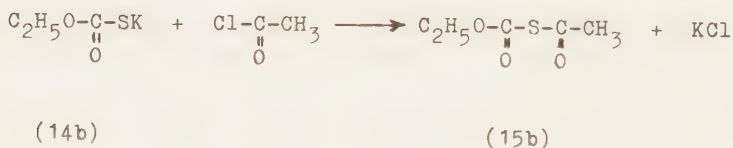
zu erwartenden Beständigkeit bisher anscheinend nicht bearbeitet worden. Es werden lediglich die (nicht näher definierten) Umsetzungsprodukte von monothiokohlensäuren Salzen mit Acylchloriden als Flotationsmittel²⁶⁾ und einige Acyl-carbamoyl-sulfide als Herbizide²⁷⁾ in Patenten erwähnt.

26) U.S.P. 1,976,203; 1934 (Min.Sep.N.Am.Corp.)
Aust.P. 12153/1933; C.1941, 1, 151

27) U.S.P. 2,882,140; 1959 (I.E.du Pont de Nemours a.Co.);
C.A. 54, 4497 i (1960)

Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid

Ich setzte, entsprechend der für die unsymm. Diacylsulfide verwendeten Methode, das Kaliumsalz der O-Äthyl-monothiokohlenensäure²⁸⁾ (Bender'sches Salz) (14b) in Tetra-chlorkohlenstoff als Suspensionsmittel unter Kühlung mit Acetylchlorid um. Nach mehrstündigem Rühren arbeitete ich auf und erhielt ein i.V. destillierbares Öl, Sdp.₁₅ 82°.



Neben der Elementaranalyse (die mit der Berechnung gut übereinstimmende Werte brachte) interessierte natürlich

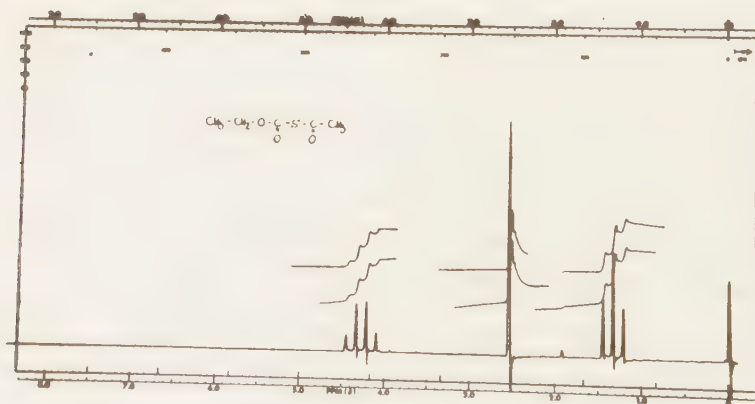


Abb. 7

Protonenresonanzspektrum von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b); bei $\delta = 1,96$ ppm Essigsäureäthylester. (In CCl_4 ; TMS als inn. Standard)

28) C.Bender, Liebigs Ann.Chem. 148, 137 (1868)

besonders das Protonenresonanzspektrum (Abb.7); mit ihm konnte die Einheitlichkeit der Substanz erwiesen werden. Das, zum Vergleich abgebildete Spektrum einer weniger sorgfältig hergestellten und destillierten Probe (Abb.8) weist bei $\delta = 2,55$ ppm das Singulett des Symmetrisierungsproduktes Diacetylsulfid auf. Die übrigen Signale sind in

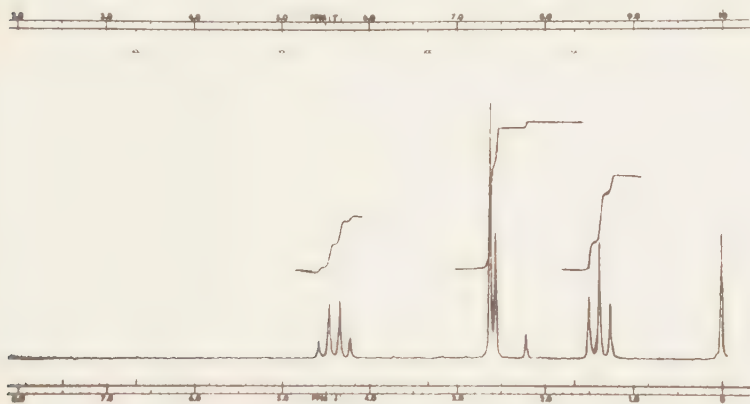


Abb. 8

Protonenresonanzspektrum von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), durch Diacetylsulfid ($\delta = 2,55$ ppm) und Acetanhydrid ($\delta = 2,20$ ppm) verunreinigt. (In CCl_4 ; TMS als inn.Standard).

beiden Spektren den Protonen der Acetylgruppe (Singulett $\delta = 2,61$ ppm) und der Äthylgruppe (Triplett $\delta = 1,37$ ppm, Quadruplett $\delta = 4,36$ ppm; Mittelwerte mehrerer Messungen) zuzuordnen. Kleinere Zacken deuten auf Essigsäureäthylester ($\delta = 1,96$ ppm) bzw. Acetanhydrid ($\delta = 2,20$ ppm).

Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) ist thermisch nur mäßig stabil. Im Kühlschrank zersetzt es sich während

einiger Wochen, bei 130° setzt kräftige Entwicklung von Kohlenoxysulfid ein. Die Zersetzung läuft ähnlich der der Carbonsäure-kohlensäure-anhydride; ihre Produkte identifizierte ich im Gas-Chromatogramm durch Vergleichsmessungen mit den Reinsubstanzen. Abb. 9 ist das Fraktogramm einer

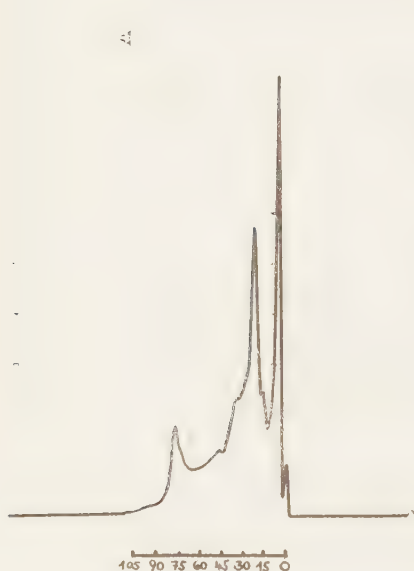


Abb. 9



Abb. 10

Gas-Chromatogramme von

Acetyl-äthoxycarbonyl-
sulfid (15b)

einer Mischung von Ver-
gleichssubstanzen.

(Perkin-Elmer-Fraktometer E 116, Säule O, Temp. 200° ,
He 1,5 atm., Papiergeschwindigkeit 40 mm/min)

Hier wie dort ist das vom Kohlensäureester-Rest abgeleitete Symmetrisierungsprodukt nicht beständig und zersetzt sich sofort weiter. Während aber aus Pyrokohlensäure-diäthylester (bei den O-Anhydriden) quantitativ Diäthylcarbonat und Kohlendioxyd entstehen, unterliegt Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid (16b) (bei den S-Anhydriden) unter den genannten Bedingungen nicht dieser einfachen Spaltung. Die aus reinem (16b) erhaltenen Fraktogramme waren uncharakteristisch, lediglich eine geringe Menge Kohlenoxysulfid konnte in ihnen identifiziert werden. (In Abb.9 und 10 zeigen sich bei 16 und 48 sec kleine, als Schultern aufgesetzte Spitzen, die Zersetzungsprodukten von Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid zuzuordnen sind). Diäthylcarbonat (17), das zu erwarten

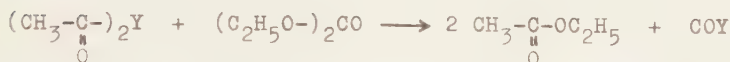


(17)

Y = O oder S

gewesen wäre, wenn das Verhalten von Pyrokohlensäure-diäthylester (Y = O) und das von Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid (Y = S) übereinstimmten, fand sich in den Fraktogrammen nicht, obwohl es unter den gewählten Bedingungen stabil ist.

Auch für das Ablaufen einer Reaktion nach Weg C des Schemas



Y = O oder S

wurde bei Y = S in gaschromatographischen Untersuchungen kein Anhaltspunkt gefunden. ———

Bei der Hydrolyse verbrauchte Acetyl-äthoxycarbonylsulfid (15b) erwartungsgemäß 3 Äquivalente Lauge (Phenolphthalein als Indikator):



(15b)

Die austitrierte Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, die freie Essigsäure nach der Methode von K. Kuhn u. H. Roth²⁹⁾ abdestilliert und titriert sowie als Bromphenacylester nachgewiesen³⁰⁾. Zur Bindung des Schwefelwasserstoffs mußte jedoch ein sehr großer Überschuß an Cadmiumsulfat in den Destillationskolben gegeben werden; die Lösung wurde dadurch sehr konzentriert, so daß zahlreiche Bestimmungen durch Siedeverzug verloren gingen. Eine

29) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Georg-Thieme-Verlag Stuttgart, 4. Aufl. (1933), Bd. II, S. 349

30) S. Veibel, "Analytik organischer Verbindungen", Akademie-Verlag, Berlin, (1960), S. 152

Anwendung der Methode auf Verbindungen mit 2-wertigem Schwefel ist also nicht ohne weiteres möglich. ———

Andere Wege zur Darstellung von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) führten nicht zum Ziel: Bender'sches Salz und Acetanhydrid reagierten nicht miteinander, während Kaliumthioacetat und Pyrokohlensäure-diäthylester³¹⁾ oder Chlorameisensäureäthylester nur stark symmetrisierte Produkte ergaben.

Homologe Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide

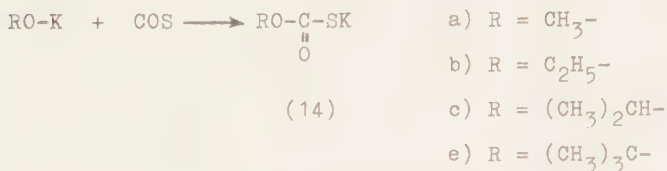
Auf dem für Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) beschriebenen, gut gangbaren Weg wurden weitere Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide dargestellt. Die Verbindungen der folgenden Tabelle leiten sich in ihrer Esterfunktion von verschiedenen Alkoholen ab; der Acetylrest wurde beibehalten.

Acetyl-alkoxycarbonyl-sulfide $\text{CH}_3-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{S}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OR}$		
(15)	R=	Sdp.
a	CH_3-	
b	C_2H_5-	82°/15
c	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	55°/1
d	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$	57°/0,1
e	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	42°/0,1

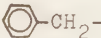
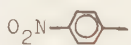
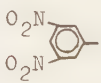
31) J. Larrouquère, Bull. Soc. chim. France, Mém. 1965, 382

Sie konnten, mit einer Ausnahme ($R = CH_3-$), rein erhalten werden und zeigten in ihren Eigenschaften keine wesentlichen Unterschiede zum oben beschriebenen Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b). Ich prüfte alle Verbindungen mittels der Protonenresonanzspektroskopie, und fand keine Signale der entsprechenden Symmetrisierungsprodukte oder der Essigsäureester. Das gilt wieder nur mit der erwähnten Ausnahme: Acetyl-methoxycarbonyl-sulfid (15a) wurde wegen der geringen Siedepunktsdifferenz immer zusammen mit seinem Symmetrisierungsprodukt Diacetylsulfid erhalten. Die thermische Labilität verbietet ja eine Kolonnendestillation.

Einige Kaliumsalze der O-Alkylmonothio Kohlensäure (14), die ich zur Darstellung obiger Sulfide benötigte, waren noch nicht beschrieben; sie wurden in gleicher Weise wie das eigentliche Berthollet'sche Salz²⁸⁾ (14b) durch Einleiten von Kohlenoxysulfid in eine kalte Lösung von Kaliumhydroxid in dem entsprechenden Alkohol, oder in eine Alkoholatlösung, gewonnen.



Ich stellte ferner eine Reihe von im Carbonsäurerest variierten Äcyl-äthoxycarbonyl-sulfiden (18) her.

Acyl-äthoxycarbonyl-sulfide $R-CO-S-CO-OC_2H_5$		
	R=	Sdp. / Schmp.
(15b)	CH_3-	$82^{\circ}/15$
(18a)	Cl_3C-	$77^{\circ}/0,08$
(18b)		$117^{\circ}/0,3 +)$
(18c)		7°
(18d)		71°
(18e)		109°
+) enthält 3 % Phenylelessigsäure-äthylester.		

Wie bei Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) angegeben, wurde in Tetrachlorkohlenstoff suspendiertes Bender'sches Salz (14) mit den Säurechloriden umgesetzt, die sich von den Resten R der Tabelle ableiten. Alle Substanzen außer Phenacetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18b) waren nach dem Destillieren oder Umkristallisieren rein und nicht durch Symmetrisierung oder COS-Abspaltung verändert. Ich konnte das wieder mit Hilfe der Protonenresonanzspektroskopie nachweisen.

Von nahezu allen Acyl-alkoxycarbonyl-sulfiden (13) wurden IR-Spektren aufgenommen. Unabhängig von der Variation der Reste erscheint eine Reihe von Banden,

deren Lage und Zuordnung in untenstehender Tabelle zusammengestellt ist.

IR-Absorption der Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide (13). (Filme)			
Frequenz (μ)	Wellenlänge (cm^{-1})	Intensität ⁺⁾	Zuordnung
3,34 - 3,47	3000 - 2880	s	✓ C-H
5,59 - 5,70	1790 - 1755	ss	✓ C=O
5,75 - 5,95	1740 - 1680	sh	✓ C=O
6,70 - 7,70	1490 - 1300	w	δ C-H
8,40 - 9,10	1190 - 1100	ss, br	✓ C-O
9,90 - 9,95	1010 - 1005	w	++)
11,82-12,05	845 - 830	s	✓ -CO-S ³²⁾
14,50-14,95	688 - 670	w	✓ C-S
⁺⁾ s.Seite 89 ⁺⁺⁾ charakteristisch für org. Carbonate ³³⁾ .			

In ihrer Tendenz, sich nach Weg A (Esterbildung unter Kohlenoxysulfid-Abspaltung) oder Weg B (Symmetrisierung) zu zersetzen, wiesen die Acyl-äthoxycarbonyl-sulfide deutliche Unterschiede auf. Außer dem Acetyl-derivat (15b) - s.oben - untersuchte ich die Trichloracetyl- (18a) und die Benzoyl-verbindung (18c) näher und fand, daß sie nicht,

32) R.A.Nyquist und W.J.Potts, Spectrochim.Acta[London] , 17, 679 (1961)

33) K.Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", San Francisco und Tokio (1962), S.45

wie (15b), beim Erwärmen auf 130° Kohlenoxysulfid abspalten. Tatsächlich zeigten die Protonenresonanzspektren von Proben, die drei Stunden auf dieser Temperatur gehalten worden waren, zwar die Signale des Symmetrisierungsproduktes Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid (16b), vom entsprechenden Äthylester jedoch höchstens geringe Mengen. In Abb. 11

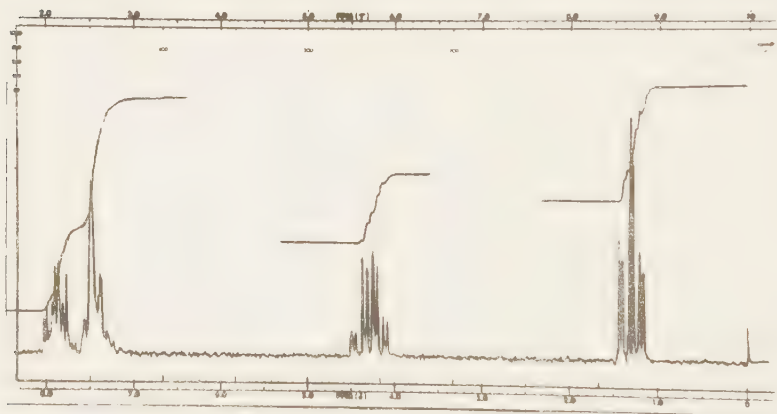


Abb. 11

Protonenresonanzspektrum von Benzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18c), 3 Std. auf 130° erwärmt. (In CCl_4 ; TMS als inn. Standard).

ist zu erkennen, daß Benzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18c) ungefähr zur Hälfte symmetrisiert ist; die Signale des symm. Sulfids (16b) erscheinen gegenüber der unsymm. Verbindung bei etwas höherem Feld. Das Trichloracetyl-derivat (18a) hatte sich unter den gleichen Bedingungen nur zu ca. 25 Mol % symmetrisiert. Ich identifizierte die Produkte

durch ihre Äthyl-Signalgruppen, indem ich die Kernresonanzmessung nach Zusatz des symm. Sulfids (16b) bzw. nach Zusatz des Äthylesters der entsprechenden Säure wiederholte.

Das Phenacetyl-derivat (18b) glich in seinem Verhalten dem Acetyl-derivat (15b), wie sich schon bei Destillationsversuchen zeigte. Ich erhielt nämlich, durch die notwendigen hohen Badtemperaturen (130°) begünstigt, nur esterhaltige Fraktionen.

Die gefundenen Unterschiede in der Zersetzungsrichtung scheinen in dieser Verbindungsreihe nicht, oder nicht ausschließlich, vom p_K -wert der beteiligten Carbonsäure abzuhängen, wie dies für die Carbonsaureanhydride angegeben wird³⁴). (Beim Benzoyl-derivat überwiegt die Symmetrisierung, beim Phenacyl-derivat die Esterbildung, obwohl Benzoessäure und Phenyllessigsäure nahezu den gleichen p_K -wert haben). Für eine Klärung wären jedoch eingehendere Versuche bei verschiedenen Temperaturen, in verdünnter Lösung, mit verschiedenen Solventien usw. nötig.

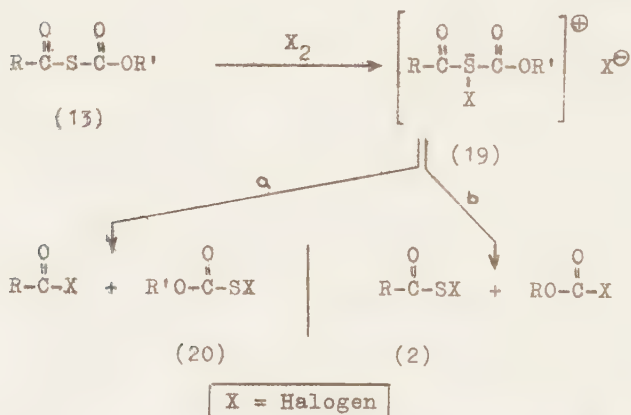
V. Spaltung der Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide mit Halogenen

Überlegungen zur Spaltungsrichtung

Bei den unsymm. Diacylsulfiden hatte sich die Spaltungsrichtung an der Art der Substituenten orientiert

34) E.J.Longosz u. D.S.Tarbell, J.org.Chemistry 26, 2161 (1961)

(Kap. III). Wie würden sich Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide (13) gegenüber Halogen verhalten? Wird die Acyl-Schwefel-Bindung (Weg a) oder die Alkoxycarbonyl-Schwefel-Bindung (Weg b) gelöst?

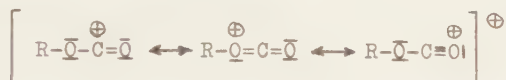


Unter der Annahme, daß das von H. Böhme und M. Clement¹⁾ formulierte Sulfoniumsalz (19) auch hier als Zwischenprodukt entsteht, ist eine Voraussage möglich (s. S. 2). Das stabilere Kation, das aus (19) bevorzugt abspaltet, könnte das Acylium- oder das Alkoxycarbonylium-Ion sein. Als Maß für die Stabilität darf die Tendenz der entsprechenden Chloride, nach S_N1 oder S_N2 zu hydrolysieren, angesehen werden. Das Alkoxycarbonylium-Ion ist demnach weniger stabil (für Chlorameisensäureester wurde eine S_N2-Hydrolyse gefunden³⁵⁾) als z.B. das Acetylium-Ion — für Acetylchlorid wird ein Übergang von S_N2 nach S_N1 angenommen³⁶⁾.

35) A. Kivinen, Acta chem. scand. 19, 845 (1965); C.A. 63, 8168 (1965)

36) I. Ugi und F. Beck, Chem. Ber. 94, 1839 (1961)

Die Möglichkeit der Mesomeriestabilisierung würde allerdings auch dem Alkoxy-carbonyl-Rest eine gewisse Beständigkeit als Kation verleihen. Folgende Formeln können dafür geschrieben werden:



Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid

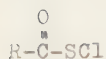
Der Versuch zeigte, daß bei Acetyl-äthoxycarbonylsulfid (15b) ausschließliche Spaltung nach Weg a eintritt.



(15b)

(20b)

Das entstandene Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20b) reiht sich in die kleine Gruppe der m.W. bisher bekannt gewordenen Acyl-sulphenylchloride (2) ein; die Verbindungen (2,a-c) sind zuerst von H.Böhme und Mitarb.¹⁾⁷⁾, Chlorcarbonylsulphenylchlorid (2e) ist in Patenten³⁷⁾ beschrieben worden.



(2)

a) R = CH₃-

b) R = Cl₃C-

c) R = C₆H₅-

d) R = O₂N-C₆H₄-

e) R = Cl-

37) U.S.P. 3,177,248; 1965 (Calif.Research Corp.)
D.B.P. 1,219,925; 1967 (Farbenfabriken Bayer AG);
C.1967, (10), 293

Zur präparativen Darstellung des neuen Sulfenylchlorids (20b) wurde die Lösung von 2 Äquivalenten Chlor in Tetrachlorkohlenstoff langsam in die gekühlte Lösung des Sulfids (15b), ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff, eingetropft und zur Vervollständigung der Reaktion noch kurze Zeit weitergerührt. Acetylchlorid und Lösungsmittel wurden i.V. entfernt und der Rückstand zweimal destilliert. Ich erhielt in einer Ausbeute von 70 % d.Th. eine gelbe, muffig-scharf riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 46°. Die bei der Darstellung anderer Acyl-sulfenylchloride beobachtete Bildung reichlicher Mengen von Diacyldisulfiden⁷⁾ trat hier sehr zurück, es blieb nur ein geringer Destillations-Rückstand. Auch im Alkylrest chlorierte Homologe, die die Reindarstellung von Alkyl-sulfenylchloriden³⁸⁾ sehr erschwert hatten, wurden nicht gebildet. Schließlich ist (20b) auch bei der Aufbewahrung erstaunlich beständig. Das "Oxydationsäquivalent" einer eingeschmolzenen Probe sank während 14 Monaten von 100 % lediglich auf 92 % d.Th.

Der Bestimmung des Oxydationsäquivalents liegt eine für Sulfenylhalogenide charakteristische Reaktion zugrunde: sie machen aus Kaliumjodidlösung 1 Äquivalent Jod frei, das mit Natriumthiosulfatlösung titriert werden kann³⁹⁾. Identität oder Reinheit der Acyl-sulfenylhalogenide ließen sich mit dieser Methode bequem nachweisen.

⁷⁾ H.Brintzinger und H.Ellwanger, Chem.Ber 87, 300 (1954); und dort zitierte frühere Arbeiten.

³⁹⁾ H.Böhme und G.Schneider, Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 483 (1943)

Homologe Alkoxy-carbonyl-sulphenylchloride

Die Spaltungsrichtung änderte sich mit der Variation der Estergruppe in Acetyl-alkoxy-carbonyl-sulfiden (15) nicht. Ich konnte diese Sulfide genau wie die Äthoxy-verbindung (15b) mit Chlor spalten und kam in guter Ausbeute zu den unten aufgeführten Alkoxy-carbonyl-sulphenylchloriden (20).

Alkoxy-carbonyl-sulphenylchloride RO-CO-SCl		
(20)	R =	Sdp.
a	CH ₃ -	
b	C ₂ H ₅ -	46°/16
c	(CH ₂) ₂ CH-	45°/9
d	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	27-28°/0,1
e	(CH ₂) ₃ C-	28-29°/1

Nur Methoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20a) ließ sich (wie seine Ausgangsverbindung) nicht rein darstellen. Ich erhielt ausschließlich Fraktionen mit zu hohem Chlorgehalt, deren Brechungsindex bei verschiedenen Versuchen stark schwankte. Die Analysenwerte der anderen Verbindungen entsprachen der Berechnung. Für 2-Propoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20c) sind Infrarot- und Protonenresonanzspektrum abgebildet. Beim IR-Spektrum (Abb.12) gelten die gleichen Zuordnungen, die für Acyl-alkoxy-carbonyl-sulfide (13) in Kap. IV tabelliert worden sind; die

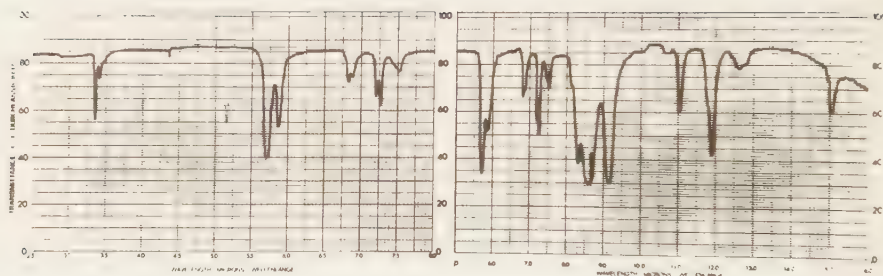


Abb. 12

IR-Spektrum von 2-Propoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20c) (Film)

Bande bei $905\text{ cm}^{-1} = 11,05\text{ }\mu$ ist typisch für die Gerüstschwingung des Isopropoxy-Rests. Im Protonenresonanzspektrum (Abb.13) erscheinen Dublett und Heptett des A_6B - Systems.

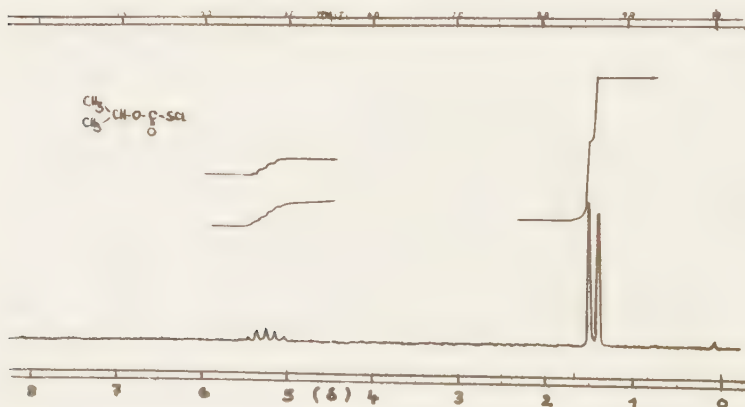
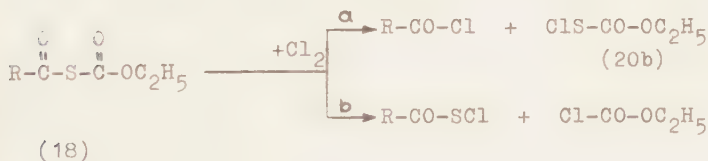


Abb. 13

Protonenresonanzspektrum von 2-Propoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20c). (In CCl_4 ; TMS als inn. Standard)

Spaltung von Acyl-äthoxycarbonyl-sulfiden mit Chlor

Ersetzt man die Acetylgruppe des Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfidas (15b) durch die Reste anderer Carbonsäuren, wie dies bei den Verbindungen (18,a-e) der Fall ist, ändern sich Ausmaß und Richtung der Spaltung mit Chlor beträchtlich. Ich verwendete teilweise wieder die Protonenresonanzmessung, um die Produkte qualitativ und quantitativ zu analysieren. Das war möglich, weil die rohen Gemische von Sulfid und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff höchstens drei Äthylverbindungen enthielten: Ausgangsstoff, Chlorkohlensäureäthylester und Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20b).



a) $\text{R} = \text{Cl}_3\text{C}-$

c) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$

b) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$

e) $\text{R} = 3,5-(\text{NO}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_3-$

Die Signaleruppen der Äthylprotonen ließen sich mit Sicherheit zuordnen, obwohl die Unterschiede in der chem. Verschiebung oft nur gering waren.

Die Spaltung des Acetyl-derivats (15b) war schnell und ausschließlich nach Weg a verlaufen; auch mit dem Phenacetylderivat (18b) erhielt ich nur Äthoxycarbonyl-

sulfenylchlorid (20b). Die Benzoyl-Verbindung (18c) hingegen setzte sich zu einem Gemisch um, dessen Komponenten je zur Hälfte Weg a und b entstammten. Vom Trichloracetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18a) waren nach einer Woche Reaktionszeit drei Viertel unverändert, der Rest war nach Weg a (wahrscheinlich daneben auch geringfügig nach Weg b) gespalten. 3,5-Dinitrobenzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18e) schließlich wurde von Chlor nicht angegriffen.

Starke Carbonsäuren verleihen ihren Derivaten offensichtlich eine größere Stabilität gegenüber dem Angriff von Chlor. Aber auch die Spaltungsrichtung wird von der Art des Carbonsäurerests dirigiert. Die Formulierung der Reaktion über ein sulfoniumsalzartiges Zwischenprodukt (19) - s. Seite 36 - macht das plausibel: schwache Carbonsäuren, die stabilere Acylium-Ionen bilden, liefern bevorzugt das entsprechende Acylchlorid, und Alkoxycarbonyl-sulfenylchlorid.

Alkoxycarbonyl-sulfenylbromide

Wie mit Chlor ließ sich Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) auch mit Brom in Acylhalogenid und Acyl-sulfenylhalogenid (21) spalten.



b) R = C₂H₅-

c) R = (CH₃)₂CH-

Diese Variation sollte die präparativ wichtigen Acyl-sulfenylhalogenide bequemer darstellbar machen, weil Brom einfacher als Chlor zu handhaben ist. Außerdem interessierte natürlich das Verhalten dieser Sulfenylbromide, von denen bisher nur wenige Vertreter bekannt geworden sind, und zwar nur solche, deren Reste besonders stabile Sulfenyl c h l o r i d e bilden, z.B. 2,4-Dinitrophenyl-sulfenylbromid⁴⁰⁾. Andere wurden nur in Lösung oder als Zwischenprodukte⁴¹⁾ nachgewiesen (Phenyl-sulfenylbromid⁴²⁾, t-Butyl-sulfenylbromid⁴³⁾). Die beobachtete Stabilität der Alkoxy-carbonyl-sulfenylchloride (20) rechtfertigt den Darstellungsversuch der entsprechenden Bromide.

Äthoxycarbonyl-sulfenylbromid (21b) wurde in guter Ausbeute als rotgelbe, destillierbare Flüssigkeit vom Sdp.₂ 37° erhalten. Die Substanz begann sich aber alsbald zu zersetzen, eingeschmolzene Proben zersprengten dabei die Ampullen.

Am 2-Propoxycarbonyl-sulfenylbromid (21c) untersuchte ich das Verhalten dieser Sulfenylbromide näher. Oxydationsäquivalent und Elementaranalyse stimmten, wenn die Substanz frisch destilliert war, mit den berechneten Werten überein. Nach 5 Tagen hatte eine Probe, mit einem Calcium-

40) N.Kharasch, C.M.Buess und S.I.Strashun, J.Amer.chem. Soc. 74, 3422 (1952)

41) W.Gröbel, Chem.Ber. 93, 284 (1960)

42) H.Lecher, F.Holschneider, K.Köberle, W.Speer u. P.Stöcklin, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 409 (1925)

43) H.Rheinboldt u. F.Mott, Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 668 (1939)

chlorid-Rohr verschlossen, 23 % ihres Gewichts durch Abgabe von Bromwasserstoff verloren; das Oxydationsäquivalent war abgesunken, und die Farbe war von rotgelb in tief granatrot übergegangen. Aus dem Rückstand konnte ich 44 % d.Th. Bis-(2-propoxycarbonyl)-disulfid (22c) und 12 % d.Th. Dibromdisulfan (23) abdestillieren.

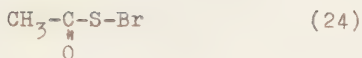
Das Disulfid (22c) entstammt der leicht eintretenden Reduktion des Sulfenylbromids⁴⁴⁾, Dibromdisulfan scheint die Endstufe der Umsetzung von 2-wertigen Schwefelverbindungen mit Brom zu sein (Dibrommonosulfan, dessen Chloranaloges bei drastischen Chlorierungen gefunden wurde - Kap.VII -, ist nicht bekannt). Produkte aus der unter HBr-Abspaltung erfolgten Bromierung des Alkylrests ließen sich nicht isolieren.

Trotz der schnellen Zersetzung war frisch hergestelltes 2-Propoxycarbonyl-sulfenylbromid (21c) einheitlich genug, um bei Umsetzungen gute Ausbeuten seiner Derivate zu geben (vgl.Kap.IX). Die erhoffte Überlegenheit der Alkoxy-carbonyl-sulfenylbromide über die entsprechenden Sulfenylchloride in präparativer Hinsicht ließ sich jedoch wegen der Instabilität nicht bestätigen.

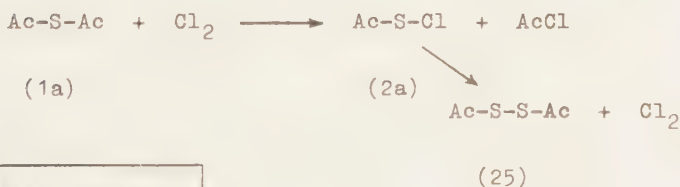
VI. Acetyl-sulfenylbromid

Die Beobachtung, daß Sulfenylbromide wesentlich unbeständiger als die entsprechenden Sulfenylchloride sind, läßt für Acetyl-sulfenylbromid (24) eine sehr geringe

44) N.Kharasch, S.J.Potempa und H.L.Wehrmeister, Chem.Reviews 39, 269 (1946)



Stabilität gegenüber der spontanen Disulfidbildung erwarten. Denn schon in dem Gemisch der Reaktionsprodukte von Diacetylsulfid (1a) mit C h l o r findet sich Acetyl-sulphenylchlorid (2a) nur in mäßigen Mengen neben seinem Reduktionsprodukt Diacetyldisulfid (25), wie die



Ausbeuten bei der Darstellung⁷⁾ beweisen und auch das Protonenresonanzspektrum eines solchen Gemisches zeigt (Abb. 14). Schon wenige Minuten nach dem Vereinigen der Ausgangsstoffe ist ein Drittel des ursprünglich gebildeten Acetyl-sulphenylchlorids ($\delta = 2,47$ ppm) in Diacetyldisulfid ($\delta = 2,55$ ppm) übergegangen. Die zu niedrigerem Feld verschobenen Singulett sind unverändertem Diacetylsulfid ($\delta = 2,58$ ppm) und Acetylchlorid ($\delta = 2,72$ ppm) zuzuordnen.

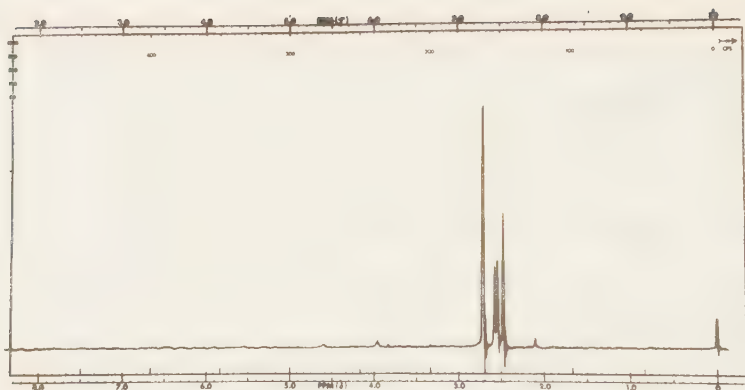


Abb. 14

Protonenresonanzspektrum einer unmittelbar vor der Messung hergestellten Mischung von Diacetylsulfid (1a) und Chlor in CCl_4 . (TMS als inn. Standard).

Ein Spektrum, das nach 6 Std. von einem Gemisch äquivalenter Mengen Diacetylsulfid und Brom gemessen wurde (Abb.15), zeigt erstaunlicherweise nur 2 größere

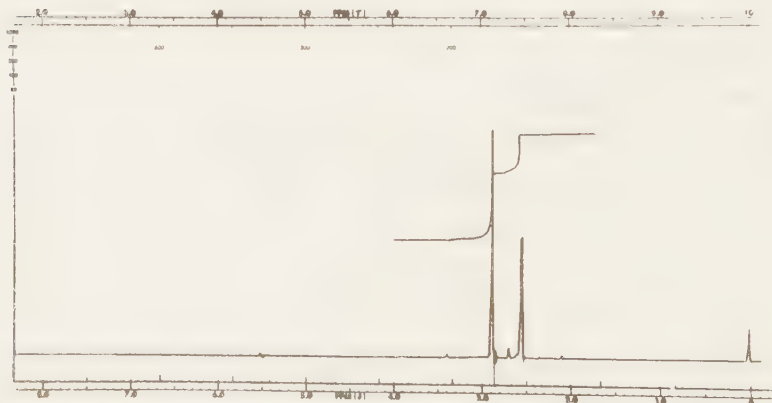


Abb. 15

Protonenresonanzspektrum einer nach 6 Std. gemessenen Mischung von Diacetylsulfid (1a) und Brom in CCl_4 . (TMS als inn. Standard).

Signale mit den Verschiebungswerten von Diacetyldisulfid ($\delta = 2,55$ ppm) und Acetylbromid ($\delta = 2,87$ ppm); ein Signal für Acetyl-sulfenylbromid (24) findet sich nicht. Daß diese Verbindung aber dennoch in der Mischung enthalten ist, geht aus den Intensitäten der Signale hervor, die 1,0 : 1,8 statt wie berechnet 1,0 : 1,0 betragen. Offensichtlich hat Acetyl-sulfenylbromid die gleiche chem. Verschiebung wie Acetylbromid und macht sich nur durch eine größere Signalintensität bemerkbar.

Bei Destillationsversuchen erhielt ich aus dem Diacetylsulfid-Brom-Gemisch eine Fraktion mit ungefähr dem erwarteten Siedepunkt ($22-26^{\circ}/3$ Torr) und einem Oxydationsäquivalent von 73 % d.Th. Das alsbald aufgenommene Protonenresonanzspektrum hatte wiederum ein Signal bei $\delta = 2,87$ ppm, obwohl Acetylbromid nicht oder nur in geringer Menge anwesend sein dürfte. Die Intensitäten entsprachen, übereinstimmend mit dem Titrationsergebnis, 72 Gew.% Acetyl-sulfenylbromid (neben 7 % Diacetylsulfid und 21 % Diacetyl-disulfid (25)).

Acetyl-sulfenylbromid (24) ist also trotz seiner großen Tendenz zur Disulfidbildung existent, kann jedoch nicht rein erhalten werden.

Das schwache dritte Signal ($\delta = 2,70$ ppm) in Abb.15 schließlich ist Acetyl-thiosulfenylbromid (26) zuzuordnen, das nach

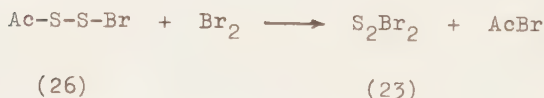


(25)

(26)

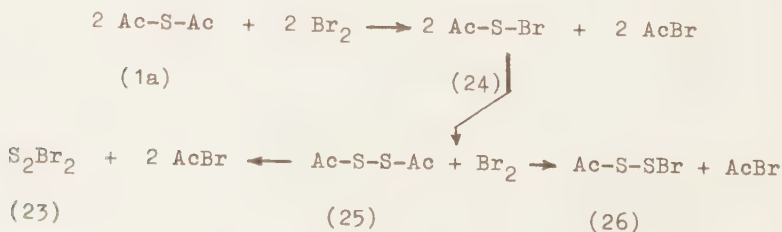
aus Diacetyl^{dis}ulfid (25) entsteht.

Im Spektrum eines Gemischs äquivalenter Mengen Diacetyl^{dis}ulfid und Brom sollten Thiosulfenylbromid (26) und Acetyl^{bromid} gleichstarke Peaks haben, das Acetyl^{bromid}-signal war jedoch, wie ich fand, deutlich intensiver. Zweifellos war dies auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, bei der die zweite Acyl-Schwefel-Bindung angegriffen wurde:

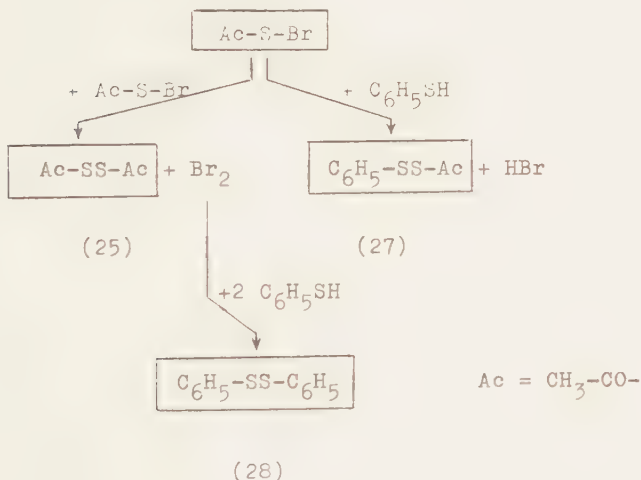


Die Spaltung der Disulfidbrücke, also die Rückreaktion zum Acetyl-sulfenylbromid (24), das wegen seiner gleichen chem. Verschiebung ebenfalls das Acetyl^{bromid}-Signal verstärken könnte, ist sehr unwahrscheinlich. Bei der präparativen Darstellung von Diacyl^{dis}sulfiden mit Halogen ist niemals Acyl-sulfenylhalogenid isoliert worden¹⁾.

Die beobachteten Reaktionen im System Diacetyl^{sulfid} + Brom lassen sich in folgendem Schema zusammenfassen (Ac = CH₃-CO-):



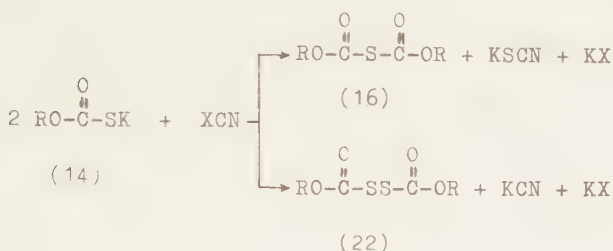
Auch bei tiefer Temperatur sind in diesem System große Mengen Diacetyldisulfid (25) vorhanden. Tropfte ich nämlich in ein bei -30° hergestelltes Diacetylsulfid-Brom-Gemisch in der Kälte Thiophenol, erhielt ich nur in 40 % d.Th. das gesuchte Acetyl-phenyl-disulfid (27) neben 54 % Diacetyldisulfid (25) und 58 % Diphenyldisulfid (28).



Mischungen von Diacetylsulfid mit Brom besitzen somit keine präparativen Vorzüge gegenüber dem in reiner Form zugänglichen Acetyl-sulfenylchlorid.

VII. Bis-(alkoxycarbonyl)-sulfide und -disulfide
und ihre Spaltung mit Chlor

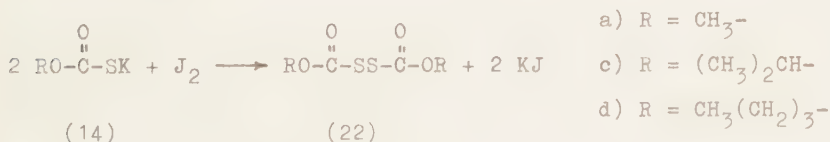
zugänglich⁴⁶⁾ ist, nach J.v.Braun⁴⁷⁾ Bender'sches Salz (14e) mit Bromcyan oder Chlorcyan in Äther um. Das Sulfid ist¹ jedoch offensichtlich nur in Lösung beständig, denn beim Einengen trat Polymerisation ein, und ich konnte lediglich eine kleine Menge des Disulfids (22)



e) R = (CH₃)₃C- X=Cl, Br

isolieren. —

Bis-(alkoxycarbonyl)-disulfide (22) sind leicht aus den Bender'schen Salzen (14) mit Jod zu erhalten; diese Reaktion liegt auch der jodometrischen Bestimmung der Salze zugrunde:

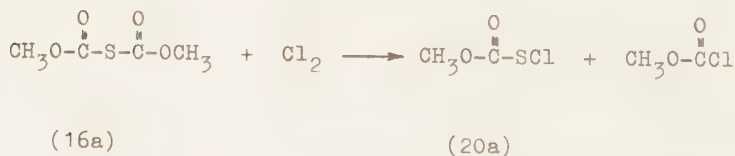


46) A.R.Choppin u. J.W.Rogers, J.Amer.chem.Soc. 70, 2967 (1948)

47) J.v.Braun u. F.Stechele, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 2275 (1903)

Die genannten Mono- und Disulfide waren im Feinvakuum destillierbare Flüssigkeiten; ihre IR-Spektren enthielten im wesentlichen die gleichen Banden, wie sie für Acylalkoxycarbonyl-sulfide tabelliert wurden (Kap.IV).

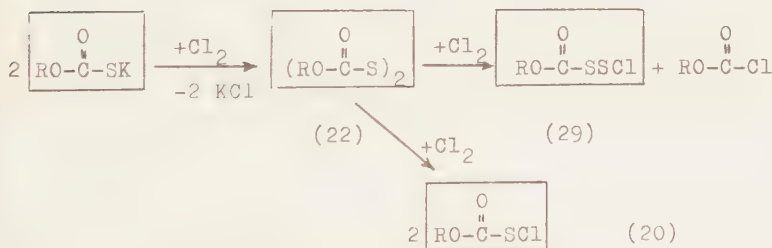
Die symmetrischen Monosulfide (16) erwiesen sich als überraschend reaktionsträge gegenüber Halogen. Bei Bis-(methoxycarbonyl)-sulfid (16a) z.B. trat mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff während 14 Tagen bei Zimmertemperatur keine Umsetzung ein. Mit siedendem Sulfurylchlorid im Chlorstrom hatte sich nach 3 Stunden nur 10 % d.Th. Acyl-sulfenylchlorid (20a) gebildet.



Trotz der drastischen Bedingungen wurden 30 % Ausgangsstoff zurückerhalten. Zudem war das Sulfenylchlorid wie bei früheren Versuchen von chlorreicheren Nebenprodukten nicht zu trennen. Die Reaktionsbedingungen wurden daher vielfältig variiert. Bei längerer Dauer der Chlorierung erniedrigte sich die Ausbeute auf 2 %, aber ein Drittel des Ausgangsstoffs blieb wieder unverändert. Als Hauptprodukt fand ich Dichlormonosulfan, SCl_2 , die Endstufe der Reaktion 2-wertiger Schwefelverbindungen mit Chlor.

Radikalreaktionen begünstigende Bedingungen (UV-Licht, Zusatz von Benzoylperoxyd) oder elektrophile Katalysatoren (rauchende Schwefelsäure, metallisches Eisen⁴⁸⁾) verbesserten die Ausbeute nicht.

Nur wenig reaktiver waren die Disulfide (22) gegenüber Halogen. Es gelang z.B. nicht, im "Ein-Topf-Verfahren" aus Bender'schem Salz und 2 Mol Chlor Äthoxycarbonylthiosulphenylchlorid (29b) herzustellen - das quantitativ gebildete Disulfid (22b) wurde von Chlor fast nicht angegriffen.



a) R = CH₃-

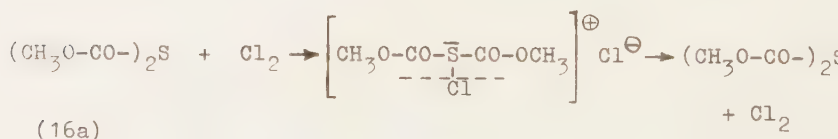
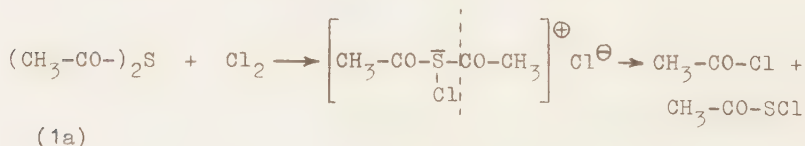
b) R = C₂H₅-

Das homologe Bis-(methoxycarbonyl)-disulfid (22a) lieferte nach 10-tägigem Stehenlassen mit Chlor immerhin 9 % d.Th. Acyl-thiosulphenylchlorid (29a). Eigenartigerweise fand sich außerdem eine geringe Menge Acyl-sulphenylchlorid (20a), dessen Bildung im Gegensatz zu der

48) N.Kharasch, G.I.Gleason und C.M.Buess, J.Amer.chem.Soc. 72, 1796 (1950)

Beobachtung steht, daß Diacyl-disulfide nur zwischen Acylrest und Schwefel gespalten werden¹⁾. Eine Spaltung der S-S - Bindung würde sich z.B. bei Diacetyl-disulfid aber auch kaum bemerkbar machen, da gebildetes Acetyl-sulphenylchlorid leicht wieder zu Chlor und Disulfid zurückreagiert, während sich das beständigere Methoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20a), besonders bei langer Reaktionszeit, in höheren Konzentrationen ansammeln kann.——

Die unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber Chlor bei Diacetylsulfid (1a) - augenblickliche Reaktion - und Bis-(methoxycarbonyl)-sulfid (16a) - unter gleichen Bedingungen keine Spaltung - wird aus dem Verhalten des Sulfoniumsalzes, das bei beiden Reaktionen als Zwischenprodukt auftreten dürfte, verständlich.



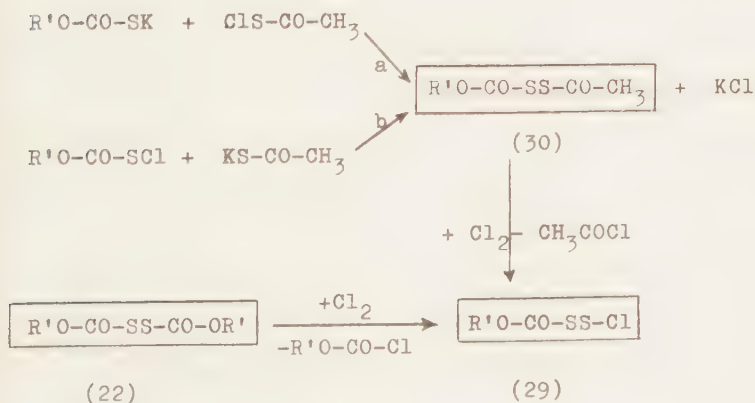
Während der Acetylrest ein stabiles Kation bilden kann, das leicht abspaltet, ist der Alkoxycarbonyl-Rest dazu weniger in der Lage. Vielmehr erfolgt bevorzugt Abspaltung

des Chlorkations, so daß in summa keine Umsetzung eintritt.

E.Schneider⁴⁹⁾ berichtet über das Ausfallen von instabilem Sulfoniumsalz bei der Chlorierung von Dimethyldisulfid. Bei den Diacylsulfiden wurde das nie beobachtet; vermutlich tritt die Weiterreaktion sehr schnell ein, und die Salzkonzentration bleibt niedrig.

VIII. Spaltung unsymmetrischer Diacyldisulfide mit Chlor

Natürlich lag es nahe, die aus den symm. Diacyldisulfiden (22) schlecht zugänglichen Alkoxycarbonylthiosulfenylchloride (29) durch Spalten der entsprechenden unsymm. Sulfide mit einem A c e t y l rest (30) herzustellen.



49) E.Schneider, Chem.Ber. 84, 911 (1951)

Statt des instabilen Alkoxy-carbonyl-Kations würde das Acetyl-kation abgespalten, und dadurch die Reaktion begünstigt. Diese schon bei den unsymm. Diacyl m o n o - sulfiden gemachten Überlegungen erwiesen sich auch hier als richtig. Ich vereinigte bei -10° Acetyl-2-propoxy-carbonyl-disulfid (30) in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor und erhielt 2-Propoxycarbonyl-thiosulfenylchlorid (29c) in sehr guter Ausbeute. Die Ausgangsverbindung (30) selbst kann man aus zwei Monoschwefelverbindungen synthetisieren, so aus thiol-saurem Salz mit Sulfenylchlorid. Ich wählte den Weg b des obigen Schemas, da die Alkoxy-carbonyl-sulfenylchloride, wie ich zeigen konnte, weniger leicht als Acetyl-sulfenylchlorid in Disulfid und Chlor übergehen. Freies Chlor würde aber das thiol-saure Salz zum Disulfid oxydieren, und das gesuchte unsymm. Disulfid wäre schließlich mit den beiden symm. Disulfiden verunreinigt.

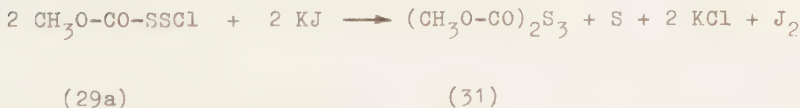
Bei der angewandten Methode (b) war das nicht der Fall, Acetyl-2-propoxycarbonyl-disulfid (30) wurde in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit erhalten. Das Protonenresonanzspektrum bestätigte die Einheitlichkeit der Substanz, die auch beim Destillieren nicht zur Symmetrisierung neigte.

Die Verbindung ist, nach Acetyl-benzoyl-disulfid³⁾, das zweite dargestellte unsymm. Diacyldisulfid; zu ihnen haben erst die Acyl-sulfenylchloride einen gangbaren Weg geöffnet.

IX. Umsetzungen mit Alkoxycarbonyl-sulphenyl-
halogeniden

Die Reaktionsfähigkeit der neuen Acyl-sulphenylhalogenide und Acyl-thiosulphenylhalogenide wurde durch zahlreiche Umsetzungen nachgewiesen:

- a) Mit Kaliumjodid entstanden Diacyl-disulfide bzw. -tetrasulfide neben 1 Äquivalent Jod; diese Reaktion wurde auch zur Bestimmung des "Oxydationsäquivalents" von Gemischen mit Sulphenylhalogeniden verwandt. Mit wäßriger Kaliumjodid-Lösung gab (29a) jedoch das entsprechende Trisulfid (31).



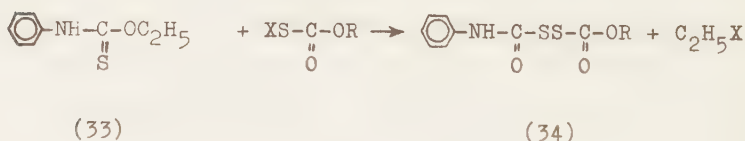
- b) Mit Merkaptanen bildeten sich Alkyl-acyl-disulfide bzw. -trisulfide.



a) $y = 1$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5-$

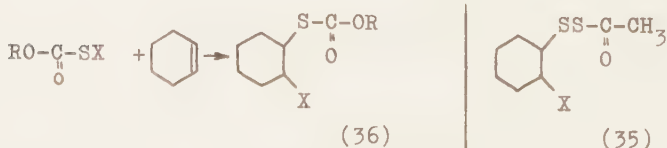
b) $y = 2$; $\text{R} = \text{CH}_3-$

- c) Mit thiol-sauren Salzen entstanden (unsymm.) Diacyl-disulfide (vgl. Kap.VIII).
- d) J.F.Harris jr.⁵⁰⁾ beschreibt die interessante Reaktion von Sulphenylhalogeniden mit Thionocarbamaten (33). Aus Alkoxy-carbonyl-sulphenylhalogeniden entstanden Diacyl-disulfide mit einem Kohlensäureester- und einem Carbaminsäure-Rest (34).



- X = Cl, Br
- b) R = C₂H₅- d) R = CH₃(CH₂)₃-
- c) R = (CH₃)₂CH- e) R = (CH₃)₃C-

- e) Acetyl-sulphenylchlorid (2a) und Cyclohexen geben, wie H.Böhme und Mitarb.⁴⁾ fanden, unerwarteterweise ein Additionsprodukt mit zwei Schwefelatomen (35). Die Umsetzung mit Alkoxy-carbonyl-sulphenylhalogenid führte dagegen ausschließlich zum Monosulfid (36).



- 36a) X = Br; R = (CH₃)₂CH-

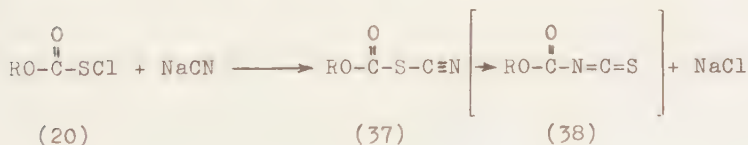
50) J.F.Harris jr., J.Amer.chem.Soc. 82, 155 (1960)

In Analogie zu den Additionsverbindungen anderer Sulphenylchloride⁵¹⁾ ist trans-Konfiguration anzunehmen.

f) Die Umsetzung mit Alkalicyaniden wird unten beschrieben.

X. Acyl-thiocyanate

T.Zincke⁵²⁾ hatte die von ihm dargestellten Aryl-sulphenylchloride mit Alkalicyanid in Eisessig zu Aryl-thiocyanaten umgesetzt. Mit den neuen Alkoxy-carbonyl-sulphenylchloriden (20) erhielt ich zwar nicht in Eisessig, aber beim Durchschütteln ihrer Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen mit wäßriger Natriumcyanidlösung Alkoxy-carbonyl-thiocyanate (37) im Gemisch mit den Isothiocyanaten (38).



Beide Isomere gaben im IR-Spektrum (Abb.16) charakteristische Banden (Thiocyanat, "Rhodanid" $2190 \text{ cm}^{-1} = 4,56 \mu$; Isothiocyanat, "Senföl" $1960-1990 \text{ cm}^{-1} = 5,10-5,02 \mu$) und ließen sich so leicht identifizieren. Die Darstellung dieses (schwer zu trennenden) Isomerengemisches ist auch aus Chlorameisensäureester und Kaliumrhodanid in Aceton

51) D.S.Campbell und D.R.Hogg, J.chem.Soc. [London] 1965, 5887
 52) T.Zincke und Fr.Farr, Liebigs Ann.Chem. 391, 57 (1912)

möglich⁵³⁾. Aus Sulfenylchlorid und Alkalicyanid entstehen zwar Produkte mit höherem Thiocyanat-Anteil, wie dies Abb.16 ausweist (beim Vergleich der Intensitäten ist zu beachten, daß reines Senföl eine bedeutend stärkere Absorp-

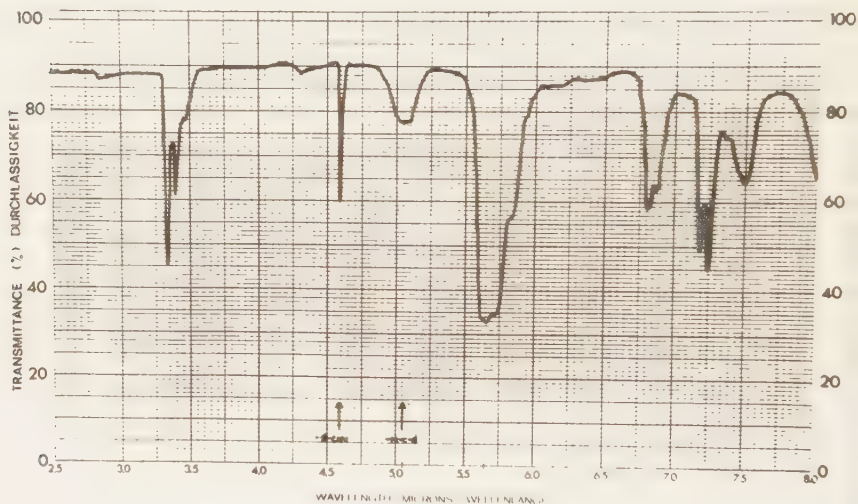


Abb. 16

IR-Spektrum des rohen Reaktionsproduktes von 2-Propoxycarbonylsulfenylchlorid (20c) mit wässriger NaCN-Lösung. (Film)

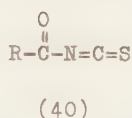
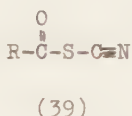
tion hat als reines Rhodanid). Die Hoffnung, reines Acylrhodanid zu erhalten, wurde jedoch enttäuscht.

Alkoxycarbonylthiocyanate (37) beanspruchen Interesse, weil sie (neben Diphenylcarbamoylthiocyanat⁵⁴⁾) die einzigen überhaupt bekannten Acylthiocyanate (39) sind -

53) A.Takamizawa, K.Hirai und K.Matsui, Bull.chem.Soc. Japan 36, 1214 (1963); C.A. 60, 1747 (1964)

54) D.T.Elmore und I.R.Ogle, Tetrahedron [London] 3, 310 (1958)

bei sämtlichen Darstellungsversuchen mit Acylchloriden und Kaliumrhodanid wurden nur Acyl-isothiocyanate (40) gefaßt.



Die Isomerisierung der Acyl-thiocyanate (39) kann als Umacylierung vom Schwefel zum Stickstoff des Thiocyanat-Restes betrachtet werden und dürfte, in Analogie zu den Alkyl-thiocyanaten, über einen ionischen Mechanismus laufen^{55,56}). Die Annahme, am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt seien Acyliumkationen beteiligt, würde die Stabilität der Alkoxy-carbonyl-thiocyanate (37) einleuchtend erklären. Wenn das Alkoxy-carbonylium-Kation nämlich relativ unbeständig ist, wie oben (Kap.V) geschlossen wurde, sollte seine Bildung weniger begünstigt sein als die stabiler Ionen. Die Isomerisierung des Thiocyanats würde gehemmt.

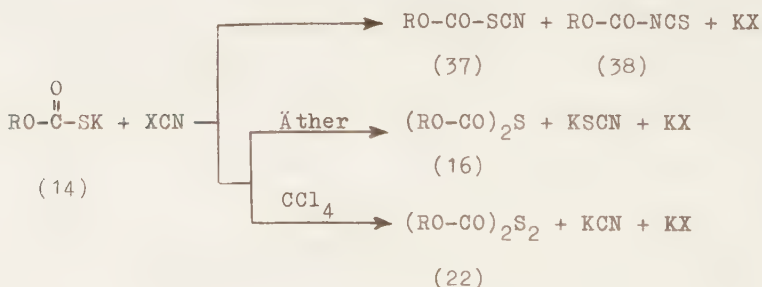
Ich führte zahlreiche Versuche durch, um die Existenz von Acyl-thiocyanaten (39), wenigstens im Gemisch mit dem Isomeren, nachzuweisen: sie schlugen sämtlich fehl. — Die oben beschriebene Reaktion zwischen Alkoxy-carbonylsulphenylchlorid und Natriumcyanid ließ sich nicht auf

55) P.A.S.Smith und D.W.Emerson, J.Amer.chem.Soc. 82, 3076 (1960)

56) A.Iliceto, A.Fava und U.Mazzucato, Tetrahedron Letters [London] 11, 27 (1960)

andere Acyl-sulphenylchloride übertragen. Im IR-Spektrum des Produkts fehlten jeweils die bezeichnenden Banden für Thiocyanat wie für Isothiocyanat.

Eine weitere, anfangs Erfolg versprechende Methode war die Umsetzung thiolcarbonsaurer Salze mit Halogen-cyan, die nach Patentvorschriften⁵⁷⁾ bei Dithiocarbamaten und Xanthogenaten zu entsprechenden Rhodaniden führt. Mit Bender'schem Salz erhielt ich tatsächlich Alkoxy-carbonyl-thiocyanat (37), wieder zusammen mit dem Isomeren, neben Diacylsulfid bzw. Diacyl-disulfid.

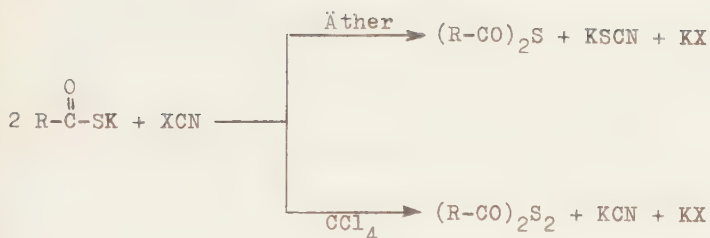


X = Cl, Br

R = C₂H₅-

Kaliumthiobenzoat und Kaliumthioacetat lieferten jedoch nur Diacyl-sulfid oder -disulfid (und Spuren von Senf-öl):

57) Brit.P. 460,889; 1937, und F.P. 789,500; 1935 (S.A.de Mat.col.et. prod.chim.de Saint-Denis).
C.1936, I, 2828



R = CH₃-, C₆H₅-

X = Cl, Br

In beiden Fällen war das Lösungsmittel entscheidend, ob sich Mono- oder Disulfid bildete, und in Äther-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen entstanden entsprechend beide Produkte.

Die genannten Versuche haben gemeinsam, daß in ihnen die Thiocyanatgruppe aus einer Schwefelverbindung und einem Cyanid aufgebaut werden sollte. Sofern dabei Nebenfälle aufgetreten sind, ist ihre Entstehung mit Sicherheit einer sekundär eingetretenen Umacylierung des primär gebildeten Rhodanids zuzuschreiben, denn die Acyl-Schwefel-Bindung war ja bereits geknüpft.

Schließlich wandte ich die von H.Böhme und U.Scheel⁵⁸⁾ erfolgreich eingesetzte Methode der Umsetzung α -halogener Thioäther mit einer Silberrhodanid-Suspension in

58) H.Böhme und U.Scheel, Chem.Ber. 100, 347 (1967)

unpolaren Lösungsmitteln an. Diese Bedingungen sind gewählt worden, um (ionische) Umlagerungen zu verhindern. Mit Chlorkohlensäureestern: keine Reaktion, mit Benzoylchlorid bei 0° während 3 Tagen: 5 % d.Th. rhodanidfreies Senföl waren auch hier die Ergebnisse.

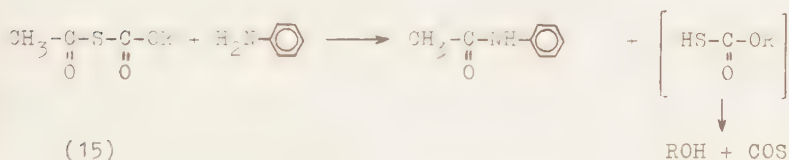
Acyl-thiocyanate, das bestätigen diese Versuche erneut, sind unter gewöhnlichen Bedingungen höchstwahrscheinlich nicht beständig, wenn ihre Isomerisierung in das energetisch günstigere Isothiocyanat nicht durch die besondere Struktur des Acylrestes gehemmt ist.

XI. Umsetzungen von Acetyl-alkoxycarbonylsulfiden mit Aminen

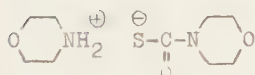
Die meisten unsymmetrischen Carbonsäureanhydride und Carbonsäure-kohlensäure-anhydride - deren Verhalten zum Vergleich wieder vorangestellt sei - geben mit Aminen das aus theoretischen Erwägungen zu erwartende Amid der stärkeren Säure, und daneben die freie schwächere Säure. Die Fälle aber, in denen das Amid der schwächeren Säure (oder ein Gemisch beider Amide) gebildet wird, sind derart zahlreich¹⁷⁾, daß Voraussagen über die Reaktionsweise verwandter Verbindungen kaum möglich sind. Emery und Gold⁹⁾ fanden, daß sich mit steigender Polarität des Lösungsmittels das Amid der schwächeren Säure bevorzugt bildet,

und Tedder¹⁷⁾ diskutiert in diesem Zusammenhang das Ab-
laufen von zwei verschiedenen Mechanismen (als Grenzfällen),
von denen der eine (S_N1) das Derivat der schwächeren Säure,
der S_N2 -Mechanismus das der stärkeren liefern soll.——

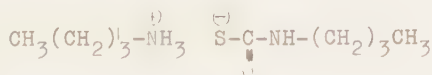
Acetyl-alkoxycarbonyl-sulfide (15) gaben mit einem
Mol Anilin in Äther Acetanilid und die freie Alkylthio-
kohlenensäure, die aber nicht beständig ist und in Kohlen-
oxysulfid und Alkohol zerfällt.



Die entsprechenden Produkte entstanden mit Morpholin
und n-Butylamin. Urethan, das Derivat der schwächeren
Säure, wurde nicht gefunden. Das freigesetzte COS ließ
sich durch Zusatz von zwei weiteren Mol Amin nachweisen -
es fielen Salze der Struktur



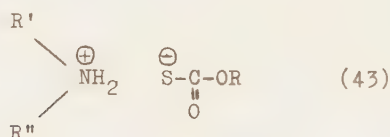
(41)



(42)

aus. Mit der schwachen Base Anilin bildeten sich keine Salze. Die Darstellung des Morpholiniumsalzes (41) findet sich in der Literatur⁵⁹⁾.

Ich versuchte, die Ammoniumsalze der Äthylthiokohlensäure (43) in der Kälte herzustellen, bevor sich die Estersäure in Alkohol und Anhydrid zersetzt hätte.



Diese freie Säure war bei tiefer Temperatur nachweisbar gewesen⁶⁰⁾. Tatsächlich fielen bei -65° aus Thioanhydrid (15) und Morpholin in Äther weiße Flocken, die sich aber beim Erwärmen in die beschriebenen thiolcarbaminsauren Salze umwandelten.

Die Salze waren sublimierbar und konnten jodometrisch bestimmt werden. Das Protonenresonanzspektrum des Morpholiniumsalzes (41) zeigte eine Besonderheit (Abb.17): während die H-Atome des Morpholiniumions die typischen Multiplets der freien Base zeigen ($\delta = 3,3$ und $4,0$ ppm), sind die H-Atome des Morpholinidrestes im Anion chemisch äquivalent

59) J.Parrod, C.R.hebd.Séances Acad.Sci 234, 1062 (1952)
60) F.Gliniecki, Diss. Marburg 1964

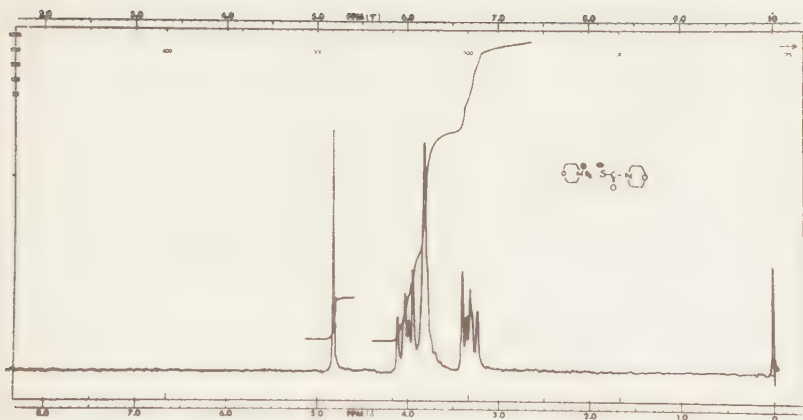


Abb. 17

Protonenresonanzspektrum von Morpholinium-4-morpholin-carbothiolat (41). (In D_2O ; TMS als äußerer Standard)

und geben bei $\delta = 3,78$ ppm ein Singulett. (Das Signal bei $\delta = 4,82$ ppm stammt von den Protonen des Lösungsmittels und der NH_2 -Gruppe). K.Hartke⁶¹⁾ hatte bei einem Fulvenderivat des Morpholins die gleiche Erscheinung beobachtet.

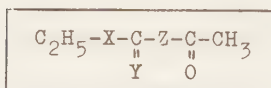
XII. Unsymmetrische Dithio- und Trithio- kohlensäure-anhydride

Darstellung

Sind die schwefelreicheren Analogen des oben beschriebenen Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfids (15b), nämlich das

61) K.Hartke, E.Schmidt, M.Castillo und J.Bartulin,
Chem.Ber. 99, 3268 (1966)

Derivat der Dithiokohlensäure (44) und das der Trithiokohlensäure (45), beständig? Wie verhalten sie sich gegenüber Chlor?



(15b) X,Y = O; Z = S

(44) X = O; Y,Z = S

(45) X,Y,Z = S

Die Antworten darauf sollten im Vergleich mit den beim Monothiokohlensäure-derivat gefundenen Ergebnissen interessant sein.

Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfid (44) ist als unbeständiges, nicht destillierbares Öl schon früh beschrieben worden⁶²⁾⁶³⁾. Ich wiederholte seine Darstellung aus Kalium-äthylxanthogenat und Acetylchlorid und erhielt eine Substanz, die sich im Feinvakuum verlustlos destillieren ließ, im Protonenresonanzspektrum einheitlich war und unter normalen Bedingungen weder Tendenz zur Symmetrisierung noch zur Esterbildung (Abspalten von Schwefelkohlenstoff) zeigte.

Das Umsetzungsprodukt von Kalium-äthyltrithiocarbonat mit Acetylchlorid, Acetyl-äthylmercaptothiocarbonyl-sulfid (45), unterlag dagegen schon bei Zimmertemperatur einer so starken Spaltung in Thioester und Schwefelkohlenstoff, daß Umsetzungen der resultierenden Gemische keinen

62) O.W.Willcox, J.Amer.chem.Soc. 28, 1031 (1906)

63) M.M.Richter, Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1026 (1916)

Aufschluß über das Verhalten der Substanz selbst geben dürften. Es wurde daher nicht weiter untersucht. Im Protonenresonanzspektrum (Abb. 18) ist der große Thioesteranteil von 77 % am Triplett bei $\delta = 1,38$ ppm und am

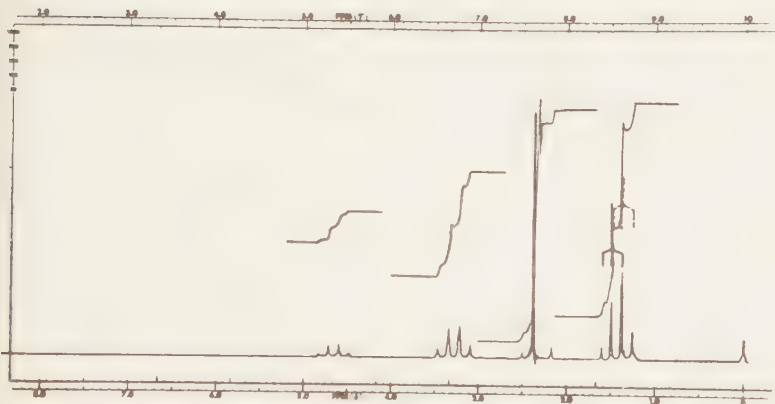


Abb. 18

Protonenresonanzspektrum von Acetyl-äthylmercaptothiocarboxyl-sulfid (45), mit Thioessigsäure-äthylester stark verunreinigt. (In CCl_4 ; TMS als inn. Standard).

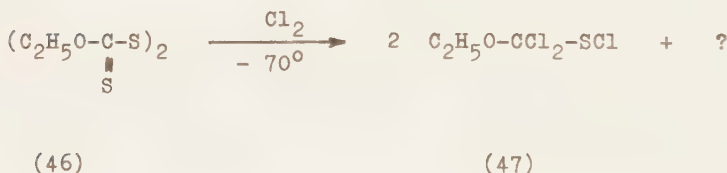
Quadruplett bei $\delta = 3,28$ ppm zu erkennen; die nach niedrigerem Feld verschobenen Signalgruppen sind dem Sulfid (45), das Singulett ($\delta = 2,39$ ppm) beiden Substanzen zuzuordnen.

Die Stabilität der beschriebenen Analogen nimmt also in der Reihe Dithio-, Monothio-, Trithio-kohlensäurederivat ab. Das stimmt mit Beobachtungen an anderen Thiokohlensäure-abkömmlingen überein⁶⁴⁾.

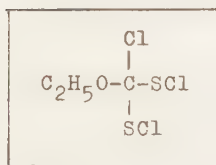
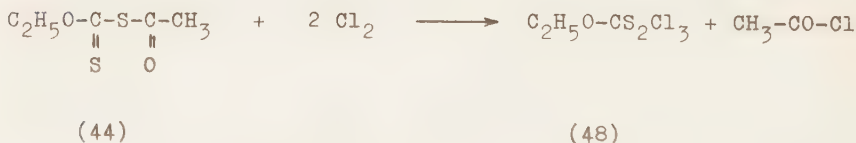
64) H.Böhme und H.-H.Otto, Arch.Pharmaz. 300, 647 (1967)

Chlorspaltung von Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfid

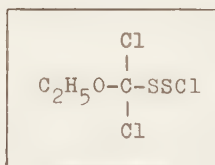
Ich erwartete bei der Umsetzung des unsymm. Dithio-
kohlen säure-anhydrids (44) mit Chlor das gleiche Produkt,
das I.B.Douglass⁶⁵⁾ aus dem symm. Disulfid (46) erhalten
hatte:



(44) reagierte jedoch mit 2 Mol (oder 3 Mol) Chlor nach:



(48a)



(48b)

Die Struktur des Produkts (48), das gegenüber dem erwarteten ein Schwefelatom mehr hat, konnte ich nicht schlüssig

65) I.B.Douglass und C.E.Osborne, J.Amer.chem.Soc. 75,
4582 (1953)

klären. Nach der Darstellung sollte das Bis-sulfenylchlorid (48a) entstehen, bei dem die Thiongruppe von (44) mit 1 Mol Chlor reagiert hat. Das chemische Verhalten macht jedoch das Thiosulfenylchlorid (48b) wahrscheinlicher. Ich machte bei der Untersuchung von (48) folgende Beobachtungen:

- 1) Die Substanz hatte ein enges Siedeintervall, einen reproduzierbaren Brechungsindex und zutreffende Elementaranalysen.
- 2) Im Protonenresonanzspektrum wies (48) nur eine Äthylgruppe aus (Abb. 19). Ein Isomerengemisch wird dadurch unwahrscheinlicher.

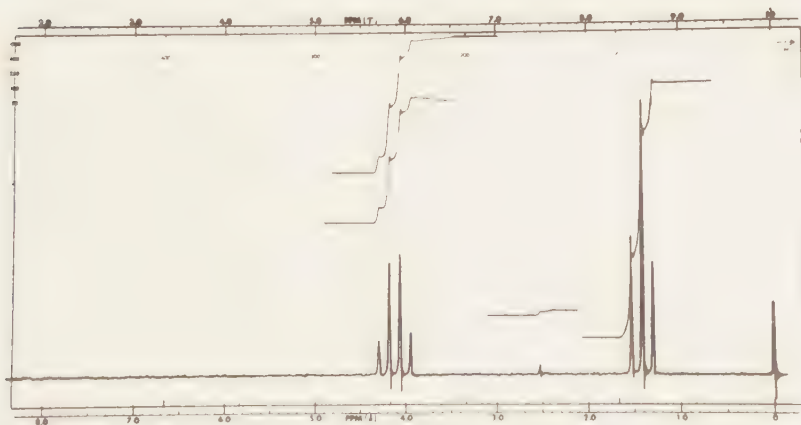


Abb. 19

Protonenresonanzspektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CS}_2\text{Cl}_3$ (48). (In CCl_4 ; TMS als inn. Standard).

Die Äthoxyfunktion ist auch im IR-Spektrum (Abb. 20) erkennbar (ν C-H und δ C-H bei ca. $2950\text{ cm}^{-1} = 3,40\text{ }\mu$

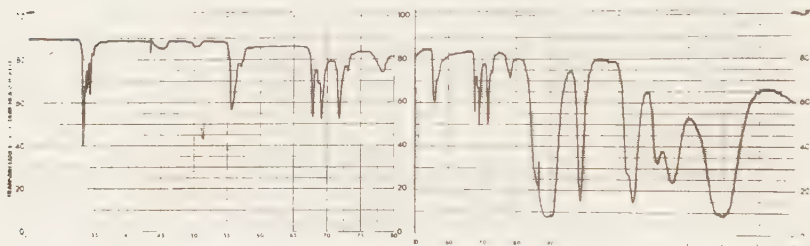


Abb. 20

IR-Spektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CS}_2\text{Cl}_3$ (48). (Film).

und $1450\text{ cm}^{-1} = 6,90\text{ }\mu$; ν C-O bei $1125\text{ cm}^{-1} = 8,90\text{ }\mu$).
Über die Banden bei $1800\text{ cm}^{-1} = 5,57\text{ }\mu$ und $796\text{ cm}^{-1} = 12,55\text{ }\mu$ s. unten.

- 3) Aus Kaliumjodidlösung machte (48) 1,2 - 1,7 Äquivalente Jod frei - die Werte schwankten bei verschiedenen Bestimmungen stark. Sie lagen zwischen den für a (2 Äquivalente) und b (1 Äquivalent) zu erwartenden Werten. Wurde der Ansatz jedoch mit überschüssiger Thiosulfatlösung eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, ergab die Rücktitration genau 2 Äquivalente.

Beim Versuch, die Umsetzungsprodukte mit Jodid präparativ aufzuarbeiten, konnte ich dieses Verhalten klären. Schüttelte ich nämlich eine Lösung von (48) in Tetrachlorkohlenstoff mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung, trennte sie ab,

trocknete sie, und engte sie am Vakuum-Rotationsverdampfer ein, so wurde die farblose Lösung durch Jodausscheidung alsbald rotbraun. Zweifellos zersetzten sich intermediär gebildete Sulfenyljodide:



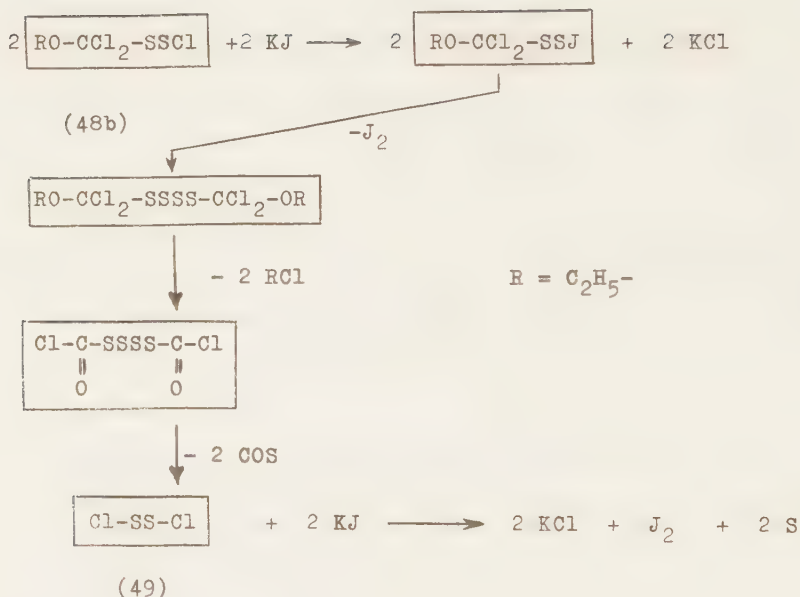
N.Kharasch⁶⁶⁾ nimmt die Bildung von Sulfenyljodiden als Zwischenprodukte für die Umsetzung aller Sulfenylchloride mit Jodiden an.

Auffallenderweise ist diese Erscheinung auch bei dem m.W. einzigen geminalen Bis-sulfenylchlorid, das bisher bekannt geworden ist, beobachtet worden. H.Böhme und O.Müller⁶⁷⁾ beschreiben sie für Methylen-bis-sulfenylchlorid. Diese Übereinstimmung vergrößert die Wahrscheinlichkeit für (48a), allerdings scheint die Identität des nicht isolierten Methylen-bis-sulfenylchlorids nicht vollständig gesichert.

Auch das Thiosulfenylchlorid (48b) läßt eine plausible Erklärung der Reaktion mit heißer Kaliumjodidlösung zu, die zwei titrierbare Äquivalente Jod ergibt.

66) N.Kharasch, "Organic Sulfur Compounds", Pergamon Press, Oxford (1961), Vol. I, S. 375

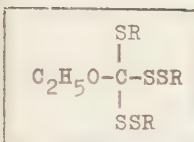
67) H.Böhme und O.Müller, Chem.Ber. 98, 1455 (1965)



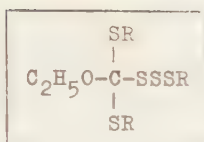
Dichlordisulfan (49) macht aus Jodid 2 Äquivalente Jod frei³⁹⁾. -

4) Mischungen von (48) mit überschüssigen Merkaptanen, Alkenen u.ä. waren interessanterweise erst nach langer Reaktionsdauer, oder garnicht, frei von oxydierender Wirkung auf Kaliumjodid, obwohl Sulfenylchloride sonst sehr rasch reagieren. Der Gedanke liegt nahe, eine inaktive Form gehe langsam unter dem Einfluß des Reaktionspartners, aber schnell mit wäßriger Kaliumjodid-Lösung, in eine reaktive Form über.

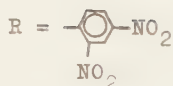
a) 2,4-Dinitrothiophenol gab mit (48) ein Produkt, dessen Elementaranalyse auf die Formeln (50a) und (50b) zutraf.



(50a)

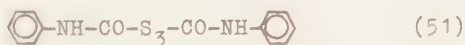


(50b)

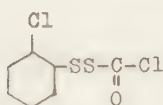


Alle drei Chloratome hatten reagiert. Ein Rückschluß auf die Struktur des Ausgangsstoffes ist nicht möglich, weil (50a) und (50b) nicht ohne weiteres zu unterscheiden sind.

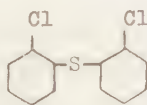
b) Mit Thionocarbamat nach J.F.Harris jr.⁵⁰⁾ umgesetzt (vgl. Kap. IX), erhielt ich (51) als das formale Produkt von Dichlormonosulfan, SCl_2 .



c) Umsetzung von (48) mit e i n e m Mol Cyclohexen führte in einer Additionsreaktion zu (2-Chlorcyclohexyl)-(chlorcarbonyl)-disulfid (52c). Da bei der Destillation starke Zersetzung des Rohprodukts eintrat, ließ sich nur eine kleine Menge unreiner Substanz isolieren. Das IR-Spektrum weist durch eine schwache Absorption bei $1145 \text{ cm}^{-1} = 8,75 \mu$ ($\nu \text{C=O}$) auf einen Ester als Verunreinigung hin.



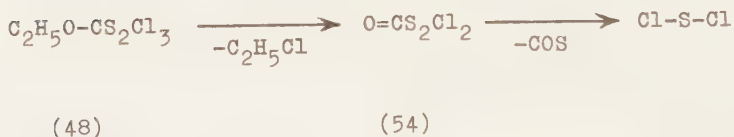
(52c)



(53)

d) Wurde (48) jedoch mit z w e i Mol Cyclohexen 90 Min. auf etwa 75° erhitzt, so entstand Bis-(2-chlor-cyclohexyl)-sulfid (53) ⁶⁸⁾ in 30-proz. Ausbeute.-

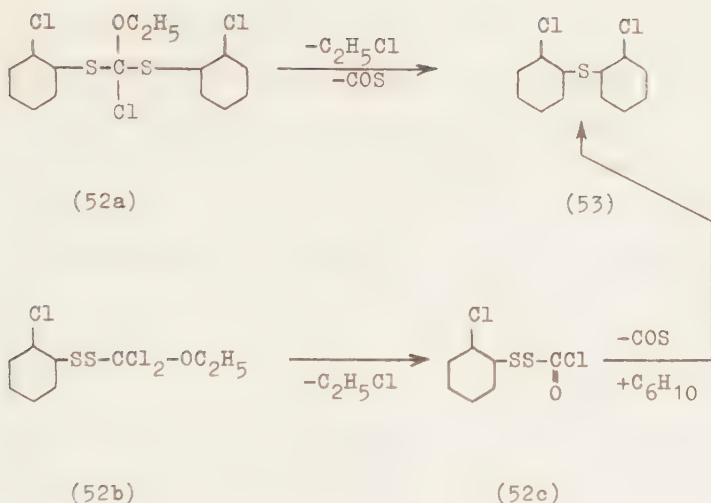
Die bei den Umsetzungen b,c, und d entstandenen Verbindungen lassen sich von Zersetzungsprodukten der Substanz (48) herleiten. Offensichtlich geht (48) unter Eliminieren erst von Äthylchlorid in (54) über, das selbst in Kohlenoxysulfid und Dichlormonosulfan zerfallen kann.



Sowohl das Zwischenprodukt (54) als auch das Endprodukt Dichlormonosulfan können als Sulfenylhalogenide unmittelbar mit Thionocarbamat bzw. Cyclohexen zu den gefundenen Verbindungen reagieren. Wahrscheinlich entstehen diese Verbindungen jedoch erst durch Zersetzung der Produkte von unverändertem (48), die mit Cyclohexen beim Bis-sulfenylchlorid (48a) die Struktur (52a), beim Thiosulfenylchlorid (48b) die Struktur (52b) haben.

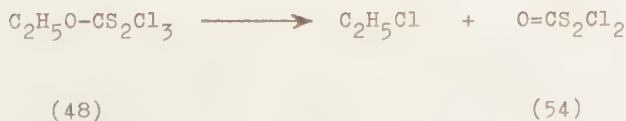
68)a) U.S.P. 2,472,755; 1949 (H.W.Moll, to Dow Chemical Co). C.A. 43, 6358

b) H.L.Goering, D.J.Relyea und D.W.Larsen, J.Amer.chem. Soc. 78, 348 (1956)



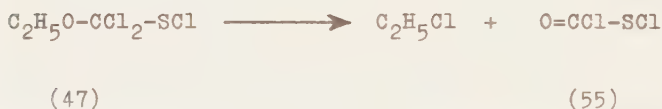
Die Bildung von (53) ließe sich aus beiden Primärprodukten durch Eliminieren von Äthylchlorid und Kohlenoxysulfid erklären, das Auftreten von (52c) zeigt aber, daß hier die Form (48b) reagiert hat.-

5) Die Verbindung (54), die aus der fraglichen Substanz (48)

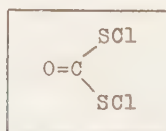


durch Abspalten von Äthylchlorid entsteht, ist einigermaßen beständig und kann durch Zersetzungsdestillation von (48) als rote, rauchende Flüssigkeit gewonnen werden.

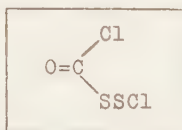
Auch schonend destilliertes (48) enthält sie in kleinen Mengen; sie weist sich durch die Carbonylbande im IR-Spektrum (Abb. 20 und 21) aus. In kürzlich erteilten Patenten³⁷⁾ ist die gleichartige Darstellung des schwefelärmeren Homologen Chlorcarbonyl-sulfenylchlorid (55) beschrieben.



Entsprechend seiner Ausgangsverbindung kann (54) als Carbonyl-bis-sulfenylchlorid (54a) oder als Chlorcarbonyl-thiosulfenylchlorid (54b) vorliegen.



(54a)



(54b)

Neben der Carbonylbande hat (54) im IR zwei weitere Peaks (Abb. 21), bei $850 \text{ cm}^{-1} = 11,75 \mu$ ($\nu\text{-CO-S-}^{32}$), und bei

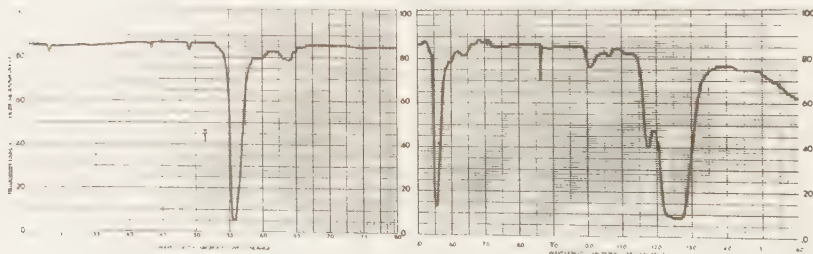


Abb. 21

IR-Spektrum von $\text{O}=\text{CS}_2\text{Cl}_2$ (54). (Film)

$796 \text{ cm}^{-1} = 12,55 \mu$ ($\nu \text{C-Cl}$). Bei $2040 \text{ cm}^{-1} = 4,90 \mu$ gibt sich eine geringe Menge COS zu erkennen. Das Auftreten oder Fehlen der S-S-Valenzschwingung ($400-500 \text{ cm}^{-1}$)⁶⁹⁾ im fernen IR dürfte nur von begrenztem Wert für die Unterscheidung zwischen a und b von (48) und (54) sein, da sie bei manchen Disulfiden nicht erscheint, und zudem die S-Cl-Valenzschwingung an ähnlicher Stelle (etwa 530 cm^{-1})⁷⁰⁾ absorbiert. F.Wolf und Mitarb.⁷¹⁾ ordnen in einer soeben erschienenen Arbeit eine bei 475 cm^{-1} beobachtete Bande im Spektrum von Trichlormethan-thio-sulphenylchlorid der S-S-Schwingung zu und geben auch an, daß diese Bande beim Trichlormethan-sulphenylchlorid nicht erscheint, sie klären aber die Herkunft mehrerer benachbarter Peaks nicht. Ich fand für (54) Banden bei

$$\begin{array}{lll} 565 \text{ cm}^{-1} = 17,7 \mu & (\text{m}) & \nu \text{S-Cl ?} \\ 487 \text{ cm}^{-1} = 20,5 \mu & (\text{s}) & \nu \text{S-S ?} \\ 425 \text{ cm}^{-1} = 23,5 \mu & (\text{w}) & \end{array}$$

von denen die stärkste in dem Bereich liegt, der für $\nu \text{S-S}$ erwartet worden war. Wenn auch wegen apparativen Schwierigkeiten die genaue Lage der beobachteten Banden nicht gesichert ist (Abweichung $\pm 0,2 \mu$), wird doch die Annahme gestützt, daß ein Thiosulphenylchlorid vorliegt.

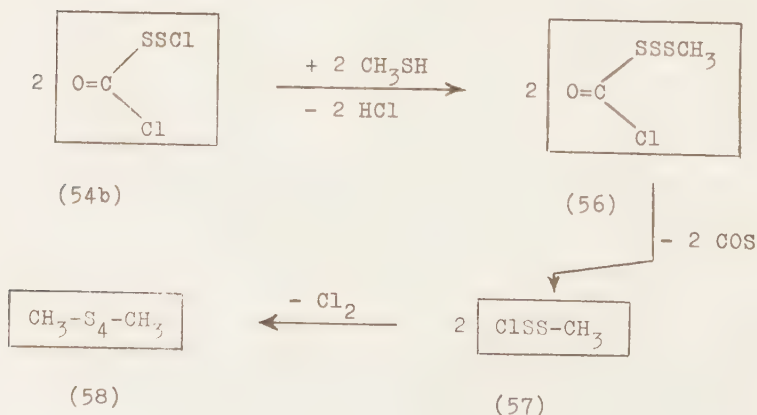
Im chemischen Verhalten glich (54) seinem Ausgangsstoff. Aus Kaliumjodid machte es erst beim Erhitzen zwei Äquivalente Jod frei, und die bei (48) darüber angestellten

69) L.J.Bellamy, "Ultrarotspektrum und chemische Konstitution", Steinkopff-Verlag Darmstadt (1966), S. 264
70) H.Kloosterziel, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 80, 1234 (1961)
71) F.Wolf, H.-J.Dietz, D.Nusch und H.-J.Haase, J.prakt.Chem.[4], 35, 177 (1967)

Überlegungen können auch hier gelten.

Mit 2,4-Dinitrothiophenol erhielt ich kein einheitliches Produkt.

Ich setzte (54) ferner mit überschüssigem Methylmercaptan bei -20° in Frigen 113 um⁷²⁾. Nach 48 Stunden hatte eine entgaste Probe noch immer oxydierende Wirkung gegenüber Kaliumjodidlösung. Beim folgenden Einengen des Ansatzes am Vakuum-Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur trat plötzliche Druckzunahme auf, und gleichzeitig verfärbte sich der Rückstand von farblos nach rotgelb. Er lieferte beim Fraktionieren Methyl-thiosulfenylchlorid (57) und sein Reduktionsprodukt Dimethyltetrasulfid (58), die durch Zersetzung von (56) entstanden sein könnten:



Dieses interessante Ergebnis läßt sich nur aus der Konstitution b erklären, da reines (54a) als Bis-sulfenylchlorid keine chlorhaltigen Produkte liefern dürfte.

72) Geschützte Bezeichnung der Fa. Hoechst AG für 1,1,2-Trifluor-1,2,2-Trichlor-äthan.

Methyl-thiosulfenylchlorid (57) wurde vor einigen Jahren von H.Böhme und G.van Ham⁷³⁾ erstmals dargestellt.-

Die gefundenen Ergebnisse stimmen eher mit dem Verhalten, das von Thiosulfenylchloriden (48b ; 54b) zu erwarten ist, als mit dem Verhalten von Bis-sulfenylchloriden (48a ; 54a) überein. Darauf deutet auch die verhältnismäßig große Stabilität der Substanzen hin (die sich in Ampullen einige Zeit aufbewahren ließen), denn geminale Bis-sulfenylchloride sollten erwartungsgemäß sehr zersetzlich sein.

Es ist deswegen nötig, eine Reaktion $a \rightarrow b$ anzunehmen, da a wahrscheinlich das Primärprodukt bei der Bildung von (48) ist. Ich möchte für diesen Übergang zwei Wege zur Diskussion stellen. Ob einer der beiden zutrifft, ließe sich durch die Darstellung und Umsetzung der Zwischenprodukte wahrscheinlich machen, wofür die mir gegebene Zeit nicht ausreichte.

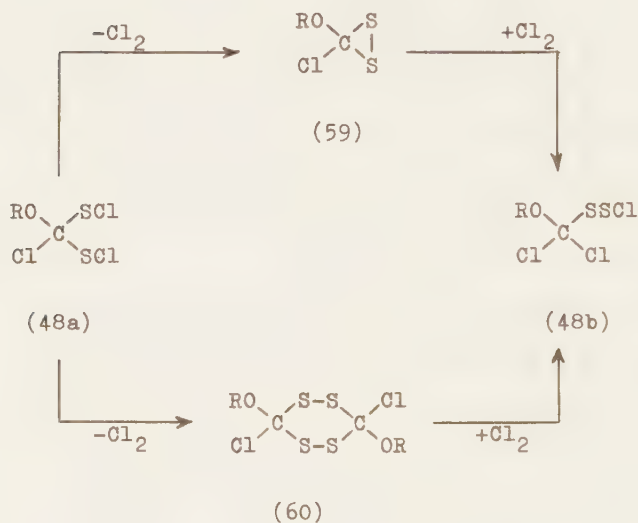
In Kap. VI war der Übergang eines labilen Sulfenylhalogenids in ein Thiosulfenylhalogenid aufgezeigt worden:



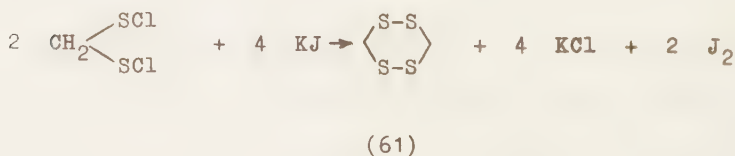
Die entsprechende i n t r a molekulare Reaktion ginge bei (48a) über ein Ditriacyclopropan-derivat (59); wegen

73) H.Böhme und G.van Ham, Liebigs Ann.Chem., 517, 62 (1938)

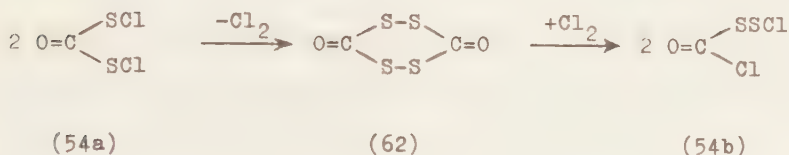
der größeren Stabilität von Sechsringen ist der i n t e r -
molekulare Weg wahrscheinlicher.



In gleicher Weise, durch Reduktion von Methylen-bis-sulfenylchlorid, hatten H.Böhme und O.Müller⁶⁷⁾ 1,2,4,5-Tetrathiacyclohexan (61), den Grundkörper von (60), erhalten!

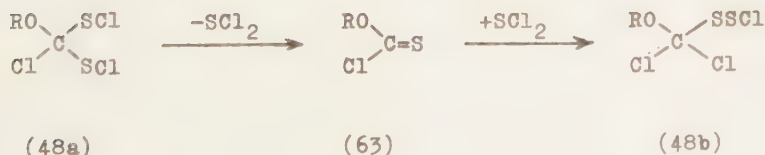


Diese Umlagerung kann auch für (54) formuliert werden:

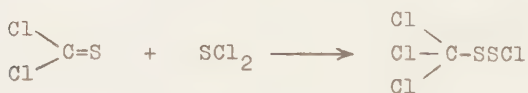


Wenn auch (54b) wahrscheinlich direkt aus (48b) durch Abspalten von Äthylchlorid entsteht, so macht diese Gleichung doch deutlich, daß eine Rückreaktion $b \rightarrow a$ und damit ein Gleichgewicht $a \rightleftharpoons b$ auszuschließen sind. Das Acyldisulfid (62) sollte nämlich, wenn es überhaupt aus der b-Form entsteht, von Chlor nur zwischen Carbonylgruppe und Schwefel gespalten werden. Eine Spaltung der Disulfidbrücke ist nach den Erfahrungen mit Acylschwefelverbindungen unwahrscheinlich.- Die Zwischenverbindung (60) dürfte sich analog verhalten.-

Beim zweiten Weg, der für den Übergang $a \rightarrow b$ zur Diskussion gestellt werden soll, würde (48a) durch Eliminieren von Dichlormonosulfan Thiokohlensäure-O-äthylesterchlorid (63) bilden; beide Produkte reagieren zur b-Form weiter:



Der zweite Reaktionsschritt eröffnet einen anderen Syntheseweg für (48); daß er gangbar sein könnte, haben F.Wolf und Mitarb.⁷¹⁾ durch die nach dem Abschluß meiner Versuche veröffentlichte Darstellung von Trichlormethanthiosulfenylchlorid aus Thiophosgen und Dichlormonosulfan wahrscheinlich gemacht.



Ich zeigte auf, daß (48) wahrscheinlich ein Thio-sulfenylchlorid (Form b) darstellt, und formulierte zwei Wege, auf denen (48b) entstanden sein könnte. Nach dem Protonenresonanzspektrum scheint eine einheitliche Verbindung vorzuliegen. Ein schlüssiger Beweis für ihre Konstitution ließ sich aber aus ihrem Verhalten nicht ableiten.

XIII. Zusammenfassung

Unsymmetrische Diacylsulfide konnten aus thiol-sauren Salzen mit Carbonsäurechloriden dargestellt werden. Sie sind durch eine große Tendenz zur Symmetrisierung ausgezeichnet; dabei stellt sich wahrscheinlich ein Gleichgewicht mit den symmetrischen Sulfiden ein.

Unsymmetrische Sulfide mit einem Carbonsäure- und einem Kondensaureester- Rest waren gegenüber der Symmetrisierung beständiger als Sulfide mit zwei Carbonsäure-Resten. Als Derivate der Alkylmonothio-kohlensäure spalteten sie aber gleichzeitig, je nach der Art der Acylreste verschieden stark, beim Erwärmen in Säureanhydrid (Kohlenoxysulfid) und Ester.

Die Spaltungstendenz war vergleichsweise beim Derivat der Dithio-kohlensäure geringer, bei dem der Trithio-kohlensäure bedeutend größer.

Art und Menge von Symmetrisierungs- oder Spaltprodukten in unsymm. Diacylsulfiden ließen sich im Protonenresonanzspektrum erkennen, das sich dafür als vorzügliches analytisches Hilfsmittel erwies.

Mit Aminen gaben Acetyl-alkoxycarbonyl-sulfide das Amid der stärkeren Säure.

Die Umsetzung der unsymm. Diacylsulfide mit Chlor oder Brom führte zu einem Acylhalogenid und einem Acyl-sulfenylhalogenid, wobei die Spaltungsrichtung von der Art der Acylreste dirigiert wurde. Da Sulfide mit einem A c e t y l - rest ausschließlich Acetylhalogenid abspalten, konnten auf

diese Weise zahlreiche neue Acyl-sulfenylhalogenide dargestellt werden.

Die Acyl-sulfenylbromide erwiesen sich als sehr instabil.

Acyl-sulfenylhalogenide waren sehr reaktionsfreudig. Sie setzten sich mit Mercaptanen, Alkenen, Thionocarbonaten u.a. zu Thioacyl-Verbindungen um. Besonders hervorgehoben seien, weil sie leicht zugänglich und sehr beständig waren, die Alkoxy-carbonyl-sulfenylchloride. Ihre Darstellung gelang auch aus rohen Sulfiden in guter Ausbeute.

Acyl-thiosulfenylchloride waren in gleicher Weise aus Acetyl-acyl-disulfiden mit Chlor zugänglich.

Dagegen ließen sich die (symm.) Bis-(alkoxy-carbonyl)-sulfide und -disulfide nicht oder nur sehr unvollständig mit Halogenen spalten. Acyl-sulfenylhalogenide können also mit Vorteil nur aus unsymm. Sulfiden dargestellt werden.

Ein Sulfenylchlorid entstand auch bei der Umsetzung des Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfids; eine Entscheidung darüber, ob ein geminales Bis-sulfenylchlorid oder ein α -Chlor-thiosulfenylchlorid vorlag, konnte nicht getroffen werden.

Schließlich wurde versucht, über die neuen Sulfenylchloride, und auf anderen Wegen, zu Acyl-thiocyanaten zu gelangen. Das glückte nur bei Alkoxy-carbonyl-thiocyanaten, die im Gegensatz zu den übrigen Acyl-thiocyanaten als beständig bekannt sind.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben

1) Die Schmelzpunkte wurden, wo nichts anderes angegeben ist, im Linström-Gerät bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

2) Das "Oxydations-Äquivalent" von Sulfenylhalogeniden⁵⁹⁾ wurde wie folgt bestimmt:

0,2 - 1,0 mMol Substanz wurden in einem Mikrobecher, der in ein Wägegglas gestellt war, genau gewogen. Der Mikrobecher wurde in einen Jodzählkolben geworfen, in dem sich 5,00 - 20,00 ml 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung, 10 ml 5-proz. Kaliumjodidlösung, 5 ml Stärke-Lösung und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff befanden. Dann wurde bis zur Farblosigkeit beider Phasen umgeschwenkt und mit 0,1 n Jodlösung zurücktitriert.

3) Die Protonenresonanzspektren sind im Varian A-60-Gerät gemessen. Für die Beschreibung aller Spektren, bei denen nichts anders vermerkt ist, gelten folgende Angaben:

0,5 mMol Substanz wurden in 1 ml spektroskopisch reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard zugesetzt.

Die chemische Verschiebung der beobachteten Signale ist in δ -Werten und ppm angegeben, die Aufspaltung durch Abkürzungen gekennzeichnet:

Si. = Singulett

Qui. = Quintett

Du. = Duplett

Se. = Sextett

Tr. = Triplett

He. = Heptett

Qua. = Quadruplett

Mu. = Multipllett

So steht z.B. "Tr. 1,42" für "Triplett bei δ = 1,42 ppm".

Bei sämtlichen Reinsubstanzen entsprachen die relativen Intensitäten der Signale den berechneten Werten.

Bei Gemischen wurde der Anteil der Einzelsubstanzen (in Mol %) aus den relativen Intensitäten berechnet.

Dabei gilt:

Substanzen : A , B , C ...

Rel. Intensität ihrer
untersuchten Signale : a , b , c ...

Zahl der Protonen, die das
untersuchte Signal bedingen : H_A , H_B , H_C ...

$$\frac{a}{H_A(a+b+c\dots)} = r_a ; \quad \frac{b}{H_B(a+b+c\dots)} = r_b \quad \text{usw.}$$

$$\text{Mol \% von A} = \frac{r_a \cdot 100}{r_a + r_b + r_c \dots}$$

$$\text{Mol \% von B} = \frac{r_b \cdot 100}{r_a + r_b + r_c \dots} \quad \text{usw.}$$

Bei Symmetrisierungen und Spaltungen mit Halogen, bei denen nur die Signalintensität eines Produkts gemessen werden konnte, wurde zur Berechnung der Molprozent für das zweite Produkt die gleiche Menge eingesetzt.

- 4) IR-Spektren wurden mit den Photometern 221 und 237 von Perkin-Elmer aufgenommen. Festsubstanzen wurden als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Filme gemessen. Die Beschreibung der Spektren erfolgt durch die Angabe der Lage der Banden (in cm^{-1}) und der Intensität (in folgenden Abkürzungen):

ss = sehr stark	w = schwach
s = stark	br = breit
m = mittelstark	sh = Schulter

Eine Intensitätsangabe gilt jeweils für alle vorausgestellten Banden.

Benzoyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (4)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurde eine Suspension von 6,2 g (35 mMol) fein gepulvertem und gut getrocknetem Kaliumthiobenzoat in 100 ml Methylenchlorid auf -25° abgekühlt. Die Lösung von 6,0 g (32,5 mMol) p-Nitrobenzoylchlorid in 50 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren zugetropft und in der Kälte weiter gerührt, bis das Filtrat einer entnommenen Probe frei von Säurechlorid war (3 Stunden). Die Mischung wurde rasch durch eine Glassinternutsche gesaugt und das Lösungsmittel i.V. abgezogen. Der feste gelbe Rückstand wurde in wenig Methylenchlorid bei Zimmertemperatur gelöst und aus dem Filtrat bei -15° mit Petroläther drei Fraktionen gefällt; die zweite Fraktion war rein.

Schmp. 108° (korr.), gemessen auf dem Metallblock zur Bestimmung des Sofortschmelzpunktes nach H.Böhme¹⁹⁾.

Misch-Schmp. mit Bis-(p-nitrobenzoyl)-sulfid (Schmp. 146°): 102° .

Ausbeute: 5,5 g (55 % d.Th.). Feine gelbe Kristalle.

Analyse: $C_{14}H_9NO_4S$ (287,30)

4,267 mg Substanz: 9,140 mg CO_2 ; 1,153 mg H_2O

3,077 mg Substanz: 0,128 ml N_2 ; 732 Torr; $26,9^{\circ}$

14,49 mg Substanz: 5,10 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 58,53 H 3,16 N 4,88 S 11,16 %

Gef. C 58,46 H 3,02 N 4,56 S 11,28 %

IR-Spektrum⁷⁴⁾: 3120(s), 1710(ss), 1670(m), 1600(w), 1530(s), 1450(m), 1345,1325(s), 1190,1170(ss), 1110,1010, 1000(w), 870(s), 840(ss), 775(s), 760(m), 712(w), 678(s), 630(m).

74) vgl. Allgemeine Angaben S. 89

Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (5)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Calciumchloridrohr wurden 2,3 g (10,4 mMol) p-nitrothiobenzoesaures Kalium²⁰⁾ in 70 ml Äther aufgeschlämmt, auf -40° abgekühlt und 1,0 g (12,8 mMol) frisch destilliertes Acetylchlorid in 30 ml Äther langsam zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren verbrauchte der feste Anteil einer abfiltrierten Probe keine Jodlösung mehr; darauf wurde der gesamte Ansatz durch eine Fritte abgesaugt, Äther und überschüssiges Acetylchlorid i.V. bei 0° entfernt und 2,1 g (90 % d.Th.) gelblichweiße Kristallwärschen erhalten. Sie waren klebrig und rochen nach Diacetylsulfid. Die Rohsubstanz wurde 3 mal mit je 30 ml destilliertem, eiskaltem Petroläther extrahiert und die beiden ersten Extraktanteile verworfen. Der dritte ließ nach dem Einengen i.V. und nach einstündigem Entgasen im Feinvakuum ein gelblichweißes Pulver zurück. Alle Operationen wurden bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt. Schmp. 64° (korr.), gemessen auf dem Metallblock zur Bestimmung des Sofortschmp. nach H.Böhme¹⁹⁾. Misch-Schmp. mit Bis-(p-nitrobenzoyl)-sulfid (Schmp. 146°): 60° .

Ausbeute: 0,12 g

Analyse:

3,526 mg Substanz: 6,251 mg CO_2 ; 0,983 mg H_2O

3,211 mg Substanz: 5,693 mg CO_2 ; 0,940 mg H_2O

3,320 mg Substanz: 0,206 ml N_2 ; 724 Torr; $27,90^{\circ}\text{C}$

ber. für ein Gemisch aus 80 % Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (225,23) und 20 % Bis-(p-nitrobenzoyl)-sulfid (332,29)

	C 48,51	H 2,99	N 6,65 %
Gef.	48,38	3,12	6,70 %
	48,38	3,28	

Protonenresonanzspektren⁷⁵⁾:

a) 25 mg Substanz wurden, nach 4-tägiger Aufbewahrung im Kühlschrank, in CCl_4 gelöst und sofort gemessen (Abb.1).
Si. 2,73; Mu. 8,2

Intensitäten: ber. für Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid

Si. 3,0 : Mu. 4,0
gef. 3,0 : 4,8

b) Diacetylsulfid (Abb.2). Si. 2,58

c) 50 mg Substanz wurden in 1,4 ml CCl_4 gelöst und 16 mg Chlor in 0,2 ml CCl_4 zugefügt. Nach 2 Stunden wurde von ausgefallenem p-Nitrobenzoyl-sulphenylchlorid (2d) abfiltriert und gemessen.

Si. 2,65 : Acetylchlorid

Mu. 8,3 : Phenylprotonen

Untersuchung der Hydrolyseprodukte von "Acetyl-benzoyl-sulfid"

Aus Kaliumthiocyanat und Acetylchlorid wurde in Äther bei Zimmertemperatur das von H.Börnke und M.Clement¹⁾ beschriebene Öl dargestellt.

Alkalische Hydrolyse: 1/2-stündiges Erhitzen unter Rückfluß.

277,5 mg Substanz: ber. 3,08 ml 1n KOH.

gef. 3,11 ml 1n KOH (Phenolphthalein)

Jodometrische Titration: die obige austitrierte Lösung wurde mit 5 Tropfen Essigsäure versetzt und mit 0,1 n Jodlösung titriert (auf Stärkepapier getüpfelt).

277,5 mg Substanz: ber. 15,4 ml

gef. 14,9 ml

Messung der Extinktion im UV: Die mit Jod titrierte Lösung wurde auf $\text{pH} = 9$ gebracht, mit 5 mal 10 ml Methylchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase in ein Meßkölbchen filtriert und mit Methylenchlorid auf 100,00 ml aufgefüllt. 1,00 ml dieser Lösung wurden in ein 25 ml-Meßkölbchen

75) vgl. Allgemeine Angaben S. 89

pipettiert, darin zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen und zur Marke aufgefüllt.

Vergleichslösung: 15,29 mg reines Dibenzoyldisulfid (7), in Cyclohexan zu 250,00 ml gelöst. $c = 2,23 \cdot 10^{-4}$ Mol/L
Absorptionsmaximum 242 nm; $d = 0,1$ cm; $E = 0,560$
 $\epsilon = E / c \cdot d = 2,51 \cdot 10^4$

Meßlösung:

Absorptionsmaximum 242 nm; $d = 0,1$ cm; $E = 0,422$
 $c = E / \epsilon \cdot d = 1,68 \cdot 10^{-4}$ Mol/L = 46,0 mg/L
ber. 84,5 mg/L
gef. 46,0 mg/L = 54 % d.Th.

Nachweis der Symmetrisierungsprodukte von "Acetyl-benzoyl-sulfid"

Das nach H.Böhme und M.Clement¹⁾ hergestellte Öl wurde während 2 Stunden an der Ölpumpe bei Zimmertemperatur entgast. In der Kältefalle (mit flüssiger Luft gekühlt) kondensierte Diacetylsulfid, $n_D^{20} = 1,4805$ (Literatur⁷⁾ $n_D^{20} = 1,4825$). Es wurde in wäßrigem Aceton in Gegenwart von Anilin acidimetrisch titriert⁹⁾:

93,7 mg Substanz: ber. 7,95 ml 0,1 n Natronlauge
gef. 7,85 ml

Aus dem Rückstand kristallisierte nach dem Impfen Dibenzoylsulfid.

Schmp. 47° , im Misch-Schmp. mit authent. Substanz keine Depression.

Acetyl-benzoyl-sulfid (6)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Calciumchloridrohr wurden 8,8 g (50 mMol) Kaliumthio-benzoat, fein gepulvert und scharf getrocknet, in 50 ml trockenem Äther suspendiert und auf -15° C abgekühlt. 4,0 g (51 mMol) frisch destilliertes Acetylchlorid, mit

10 ml Äther verdünnt, wurden langsam zugetropft. Die Suspension wurde gerührt, bis eine abfiltrierte Probe des festen Anteils keine Jodlösung mehr verbrauchte (Dauer 2 Stunden). Die Lösung wurde mit einer Tauchfritte in einen Kolben gesaugt, der sich ebenfalls in einem Bad von -15° befand, der Rückstand 2 mal mit gekühltem Äther gewaschen und in das Filtrat bei -15° langsam und in kleinen Mengen kalter Petroläther gegeben. Von den ersten Anteilen ausgefallener Kristalle wurde abgesaugt; aus der Mutterlauge fielen mit Petroläther weiße, filzige Nadeln. Nach dem Absaugen der überstehenden Flüssigkeit wurden die Kristalle mehrmals mit Äther von -35° gewaschen und während 30 Min. im Feinvakuum bei -15° getrocknet.

Schmp. $17 - 21^{\circ}$. Die Probe wurde in ein vorgekühltes Schmp.-Röhrchen gefüllt und in den ebenfalls vorgekühlten Linströmblock gebracht.

Eine 15 Min. auf 25° erwärmte Probe erstarrte bei -10° auch nach dem Impfen nicht.

Analyse: $C_9H_8O_2S$ (180,22)

3,392 mg Substanz: 7,472 mg CO_2 ; 1,390 mg H_2O

13,98 mg Substanz: 7,65 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 59,98 H 4,47 S 17,79 %

Gef. 60,11 4,59 17,55 %

Protonenresonanzspektren:

a) Die Probe wurde bei Temperaturen unter $0^{\circ}C$ in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei $0^{\circ}C$ gemessen. TMS als äußerer Standard (Abb.3).

Si. 2,72; Mu. 7,7

b) Die Probe wurde 24 Std. auf 25° erwärmt, dann in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und gemessen (Abb.4).

Si. 2,54 : Diacetylsulfid (22 Mol %)

Si. 2,75 : Acetyl-benzoyl-sulfid (56 Mol %)

Mu. 8,0 : Phenylprotonen

c) Die Probe wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 24 Std. auf 25° erwärmt und gemessen.

Si. 2,48 : Diacetylsulfid (8 Mol %)

Si. 2,68 : Acetyl-benzoyl-sulfid (84 Mol %)

Mu. 7,8 : Phenylprotonen

d) Die Probe wurde in Hexadeutero-aceton gelöst, mit 3 Tropfen D_2O versetzt und nach 8 Std. bei Zimmertemperatur gemessen. TMS als äußerer Standard.

Si. 1,56 : Essigsäure ; relative Intensität 2,2

Mu. 1,69 : Aceton

Si. 2,04 : Thioessigsäure 0,7

Si. 2,15 : Diacetylsulfid 2,1

Si. 2,31 : Acetyl-benzoyl-sulfid 2,8

Si. 3,40 : H_2O + -OH + -SH

Mu. 7,4 : Phenylprotonen 14,8

e) 100 mg (0,55 mMol) Substanz wurden bei 0° in 1 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 60 mg (0,85 mMol) Chlor in 1 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und weiter auf 0° gehalten. Nach einer und nach sieben Stunden wurde jeweils gemessen.

Si. 2,63 : Acetylchlorid

Mu. 7,9 : Phenylprotonen

Umacylierung in Gemischen aus Diacetylsulfid und Dibenzoylsulfid

0,472 g (4 mMol) Diacetylsulfid^(1a) und 0,978 g (4 mMol) Dibenzoylsulfid^(1c) wurden vereinigt und bis zur völligen Lösung gerührt. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt; nach den unten angegebenen Zeiten wurde jeweils eine Probe entnommen, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und kernresonanzspektroskopisch vermessen. Die Molprocente der Bestandteile der Gemische wurden in der oben (S. 89) angegebenen Weise aus den Intensitäten der Signale von Acetyl-benzoyl-sulfid (Si. 2,72) und Diacetylsulfid (Si. 2,58) berechnet.

Zeit	Mol % Acetyl- benzoyl-sulfid	Mol % Diacetylsulfid bzw. Mol % Dibenzoylsulfid
nach 0,5 Std. ^{a)}	10	45
nach 1 Std.	16	42
nach 6 Std. ^{b)}	40	30
nach 62 Std.	31 ^{c)}	27

a) vor der Messung 18 Std. bei Zimmertemperatur in Lösung aufbewahrt.

b) Abb. 5.

c) neben (zusammen) 15 Mol % Essigsäure und Thioessigsäure.

Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit von Acetyl-benzoyl-sulfid (6) und von Vergleichssubstanzen.

Ausgangsstoffe: Sehr reines Diacetylsulfid (1a) wurde durch Umsetzen einer Suspension von Kaliumthioacetat in Tetrachlorkohlenstoff mit Acetylchlorid unter wasserfreien Bedingungen erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde 2 mal destilliert. Dibenzoylsulfid (1c) wurde aus Benzoylchlorid, Natriumsulfid und Borax⁷⁶⁾, Acetyl-benzoyl-sulfid (6) wie oben beschrieben dargestellt. Aceton und Anilin, beide p.A., wurden vor dem Gebrauch destilliert.

Messung: In vier Messkolichen wurden je 10 mMol Diacetylsulfid (AA), Dibenzoylsulfid (BB), frisch geschmolzenes Acetyl-benzoyl-sulfid (AB) und eine Mischung von je 5 mMol Diacetylsulfid und Dibenzoylsulfid (AA+BB) genau gewogen und in 60 ml Aceton gelöst. Dann wurde auf 25,0° C thermostatiert, 35,00 ml Wasser zugegeben und mit Aceton auf 100,00 ml aufgefüllt. In den angegebenen Abständen wurden 10,00 ml des Gemisches in eine Lösung von 2 ml Anilin in

76) K.A.Latif und M.A.Latif, Pakistan J.sci.Res. 2, 26 (1956); C.A. 51, 3503 g (1957)

wäßrigem Aceton pipettiert und mit 0,1 n carbonatfreier Natronlauge bis zur Rosafärbung (Phenolphthalein) titriert.

x_t = Verbrauch des aliquoten Teils zur Zeit t in ml

x_∞ = Verbrauch nach vollständiger Hydrolyse, berechnet aus der Einwaage.

$$[a] = (x_\infty - x_t) \cdot 10^{-2}$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{2(x_\infty - x_t)}$$

Zeit (min)	AB		AA+BB		AA		BB	
	x_t	$k_1 \cdot 10^5$	x_t	$k_1 \cdot 10^5$	x_t	$k_1 \cdot 10^5$	x_t	$k_1 \cdot 10^5$
60	10,61	2,16	11,12	4,73	5,72	3,64	5,12	0,66
120	11,65	2,73	12,27	3,36	6,23	3,58	5,25	0,70
180	12,43	2,78	13,32	3,46	6,71	3,59	5,40	0,75
225	12,92	2,73	13,85	3,42	7,01	3,56	5,45	0,68
340	13,99	2,65	15,25	3,32	7,71	3,57	5,51	0,51
400	14,46	2,61	15,75	3,44	8,05	3,52	5,58	0,51
465	14,81	2,48	16,27	3,28	8,30	3,60	5,61	0,45
520	15,11	2,43	16,47	3,22	8,49	3,56	5,70	0,48
580	15,40	2,35	16,83	3,17	8,69	3,55	5,75	0,46
Hydrolysekonstante 1. Ordnung: $k_1 \cdot 10^5 =$ (Mittelwert)						3,57		0,58

Umsetzung von Acetyl-benzoyl-sulfid (6) mit Chlor

22 g (125 mMol) Kaliumthiobenzoat und 7,8 g (100 mMol) Acetylchlorid wurden in Tetrachlorkohlenstoff wie unter "Acetyl-benzoyl-sulfid" beschrieben bei -20° umgesetzt. In das Filtrat der Reaktionsmischung wurde, ohne die Substanz zu isolieren und ohne auf über -10° zu erwärmen, die Lösung von 7,1 g (100 mMol) Chlor in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren zugetropft. Nach 1 Stunde wurde

das Lösungsmittel i.V. entfernt; aus dem Rückstand fielen Kristalle.

Dibenzoyl-disulfid (7)

Schmp. 128° (aus Alkohol), im Misch-Schmp. mit authent.

Substanz keine Depression.

Ausbeute: 1,9 g (11 % d.Th.)

Die von den Kristallen abfiltrierte Flüssigkeit wurde an der Ölpumpe aus einer Retorte destilliert.

Gemisch aus Benzoyl-sulphenylchlorid (2c) und Benzoylchlorid

Sdp.₁ $72-80^{\circ}$ (Luftbad - Temperatur)

$n_D^{20} = 1,5918$

Ausbeute: 4,8 g

Analyse: C_7H_5ClOS (172,64)

175,5 mg Substanz: ber. 10,2 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 6,8 ml

6,906 mg Substanz: 13,137 mg CO_2 ; 1,940 mg H_2O

183,7 mg Substanz: 11,72 ml 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung
(Parr-Bombe; Titration nach Volhard)

15,96 mg Substanz: 6,55 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. für ein Gemisch aus 67 % Benzoyl-sulphenylchlorid
und 33 % Benzoylchlorid:

C	52,36	H	3,14	Cl	22,1	S	12,42 %
Gef.	51,91		3,14		22,6		13,16 %

p-Nitrobenzoyl-sulphenylchlorid (2d)

In einen 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Trockenrohr wurde die Lösung von 1,25 g Acetyl-p-nitrobenzoyl-sulfid (5) (mit 20 % Bis-(p-nitrobenzoyl)-sulfid verunreinigt) in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff auf -10° gekühlt und 0,5 g Chlor in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff langsam zugetropft. Nach 3 Stunden wurden Lösungsmittel, Acetylchlorid und überschüssiges Chlor

i.V. entfernt und die zurückbleibenden Kristalle aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, bis das Oxidations-Äquivalent den berechneten Wert hatte.

Schmp. 102°

Ausbeute: 0,81 g (84 % d.Th.)

Analyse: $C_7H_4ClNO_3S$ (217,64)

20,5 mg Substanz: ber. 0,95 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung; gef. 0,95 ml

4,160 mg Substanz: 5,851 mg CO_2 ; 0,668 mg H_2O

11,13 mg Substanz: 2,50 ml 0,02 n $AgNO_3$ -Lösung

5,187 mg Substanz: 0,288 ml N_2 ; 733,0 Torr; $26,1^{\circ} C$

7,98 mg Substanz: 3,80 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C	38,63	H	1,85	Cl	16,29	N	6,44	S	14,74 %
--------	-------	---	------	----	-------	---	------	---	---------

Gef.	38,38		1,80		15,83		6,11		15,27 %
------	-------	--	------	--	-------	--	------	--	---------

Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurden 29 g (200 mMol) über P_2O_5 getrocknetes O-äthylmonothiokohlensaures Kalium^{2b)} (Bender'sches Salz; 14b) in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff fein suspendiert und auf -15° abgekühlt. 15,7 g (200 mMol) frisch dest. Acetylchlorid wurden zugetropft und in der Kälte gerührt, bis die gelb-weißen Teilchen des Bender'schen Salzes verschwunden waren und dem in der fein gefällten Form farblosen und gallertigen Kaliumchlorid Platz gemacht hatten. Gleichzeitig durfte der Rückstand einer abfiltrierten Probe keine Jodlösung verbrauchen (Dauer 3 Stunden). Die Mischung wurde durch eine Glasfilterfritte abgesaugt, der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und das Filtrat am Umlaufverdampfer eingeeengt (Badtemp. 35°). Die zurückbleibende, ölige Flüssigkeit wurde roh zu weiteren Umsetzungen verwandt. Eine analysenreine Substanz erhält man durch schonende Destillation über eine Brücke (ohne Kolonne).

Sdp.₁₅ 82° ; Sdp._{0,1} 29-34° ; $n_D^{20} = 1,4703$

Ausbeute: 21,2 g Reinsubstanz (71 % d.Th.). Schwachgelbe, ölige Flüssigkeit von scharfem Geruch.

Analyse: $C_5H_8O_3S$ (148,18)

5,050 mg Substanz: 7,515 mg CO_2 ; 2,481 mg H_2O

14,62 mg Substanz: 9,50 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 40,52 H 5,44 S 21,63 %

Gef. 40,61 5,50 20,84 %

Protonenresonanzspektrum (Abb. 7):

Tr. 1,36; Si. 2,56; Qua. 4,30 : Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid

Si. 1,96 : Essigsäureäthylester (3 Mol %)

Hydrolyse von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b)

400,6 mg Substanz wurden mit 20,00 ml 0,5 n äthanolischer Kalilauge und 30 ml gegen Phenolphthalein neutralisiertem Äthanol 4 Std. am Rückfluß erhitzt. Der Kühler war mit einem Natronkalkrohr verschlossen. Nach dem Abkühlen wurde mit 0,5 n HCl zurücktitriert (Phenolphthalein).

Ber. 16,2 ml 0,5 n KOH

Gef. 16,1 ml

Zur neutralisierten Lösung wurden 2 ml 20-proz. Kalilauge gegeben, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit 2 g kristallisiertem Cadmiumsulfat und 20 ml 50-proz. Schwefelsäure versetzt und erneut destilliert. Die übergelassene Essigsäure wurde acidimetrisch bestimmt (Phenolphthalein).

Ber. 27,0 ml 0,1 n NaOH

Gef. 24,7 ml

Die austitrierte Lösung wurde mit 0,1 g Na_2CO_3 versetzt, eingedunstet, und mit 0,9 g p-Bromphenacylbromid am Rückfluß erhitzt. 4-Brom- ω -acetoxy-acetophenon. Schmp. 75°, Literatur⁷⁷⁾ : Schmp. 85°

77) W.L.Judefind und E.E.Reid, J.Amer.chem.Soc. 42, 1013 (1920)

O-Methyl-monothiokohlensaures Kalium (14a)

112 g (2 Mol) Kaliumhydroxid, in 300 ml Methanol gelöst, wurden auf -15° abgekühlt und das aus 250 g (3,1 Mol) Natriumrhodanid mit Schwefelsäure entwickelte Kohlenoxysulfid⁷⁸⁾ unter Rühren eingeleitet. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet. Sie waren rein genug zur weiteren Umsetzung (nach der jodometrischen Titration 98 % Gehalt); ein analysenreines Produkt wurde durch Umkristallisieren aus Methanol von $40-50^{\circ}$ C erhalten.

Ausbeute: 85 g (33 % d.Th.)

Analyse: $C_2H_3KO_2S$ (130,21)

45,2 mg Substanz: ber. 3,46 ml 0,1 n Jodlösung
gef. 3,42 ml

3,845 mg Substanz: 2,612 mg CO_2 ; 0,796 mg H_2O

289,4 mg Substanz: 190,2 mg K_2SO_4 (Veraschen mit H_2SO_4)

149,7 mg Substanz: 273,4 mg $BaSO_4$ (Parr-Bombe)

Ber.	C 18,46	H 2,32	K 30,0	S 24,6 %
------	---------	--------	--------	----------

Gef.	18,54	2,32	29,5	25,1 %
------	-------	------	------	--------

O-2-Propyl-monothiokohlensaures Kalium (14c)

Wie voriges, aus einer Lösung von 112 g (2 Mol) Kaliumhydroxid in 800 ml Isopropanol, und Kohlenoxysulfid, bei -30° . Zur Analyse wurde aus Isopropanol von 50° umkristallisiert.

Ausbeute: 148 g (47 % d.Th.)

Analyse: $C_4H_7KO_2S$ (158,27)

133,6 mg Substanz: ber. 8,45 ml 0,1 n Jodlösung
gef. 8,41 ml

78) P.Klason, J.prakt.Chem. [2], 36, 64 (1887)

2,282 mg Substanz: 2,562 mg CO₂; 0,914 mg H₂O
139,9 mg Substanz: 76,4 mg K₂SO₄ (Veraschen mit H₂SO₄)
229,6 mg Substanz: 331,7 mg BaSO₄ (Parr-Bombe)
Ber. C 30,36 H 4,46 K 24,7 S 20,3 %
Gef. 30,64 4,48 24,5 19,9 %

O-tert.-Butyl-monothiokohlensaures Kalium (14e)

20 g (510 mMol) metallisches Kalium wurden in 200 ml Xylol geschmolzen und mit einem Ultraturrax-Rührer (Fa. Janke u. Kunkel) fein zerstäubt. Man ließ erkalten und absitzen, goß das Xylol größtenteils ab und tropfte unter Kühlen und Rühren 90 g (1,2 Mol) destilliertes tert.-Butanol zu. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung leitete man in den Brei bei -20° das aus 200 g (2,5 Mol) NaSCN mit Schwefelsäure entwickelte Kohlenoxysulfid⁷⁸⁾ ein (kräftiges Rühren!) und saugte anschließend auf einer Fritte scharf ab. Der mit Äther gewaschene Niederschlag wurde i.V. über Phosphor-pentoxid getrocknet. Er zersetzte sich bei Versuchen, ihn umzukristallisieren.

Ausbeute: 42 g (48 % d.Th.) Gelbes Pulver, dessen starker Geruch auf Zersetzung schließen läßt.

Analyse: C₅H₉KO₂S (172,29)

100,3 mg Substanz: ber. 5,84 ml 0,1 n Jodlösung
gef. 6,38 ml

193,1 mg Substanz: 143,5 g K₂SO₄ (Veraschen mit H₂SO₄)
Ber. K 22,7 %
Gef. 33,3 %

Umsetzung von O-methylmonothiokohlensaurem Kalium (14a) mit Acetylchlorid

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 26,0 g (200 mMol) O-methylmonothiokohlensaurem Kalium (14a) und 16,0 g (200 mMol) Acetylchlorid in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff.

Das Rohprodukt wurde mehrmals über eine Brücke destilliert, da sich eine Kolonne wegen der Zersetzlichkeit der Substanz verbot.

Gemisch aus 80 % Acetyl-methoxycarbonyl-sulfid (15a) und 20 % Diacetylsulfid (1a)

Sdp.₂ 39-42° $n_D^{24} = 1,4720$

Ausbeute: 23 g Rohsubstanz (85 % d.Th.)

Analyse:

6,120 mg Substanz: 8,238 mg CO₂; 2,559 mg H₂O

12,80 mg Substanz: 9,60 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. für ein Gemisch aus

80 % Acetyl-methoxycarbonyl-sulfid (C₄H₆O₃S; 134,16)
und 20 % Diacetylsulfid (C₄H₆O₂S; 118,16)

C 36,78 H 4,63 S 24,55 %

Gef. 36,73 4,68 24,05 %

Protonenresonanzspektrum (nach 3 Tagen gemessen):

Si. 1,96; Si. 3,58 : Essigsäuremethylester (4 Mol %)

Si. 2,50 : Diacetylsulfid (23 Mol %)

Si. 2,55; Si. 3,85 : Acetyl-methoxycarbonyl-sulfid (73 Mol %)

Acetyl-2-propoxycarbonyl-sulfid (15c)

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 40 g (250 mMol) O-2-propoxymonothiokohlensaurem Kalium (14c) und 20,0 g (250 mMol) Acetylchlorid in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff. Das Rohprodukt war zu weiteren Umsetzungen rein genug. Durch Destillation wurde ein analysenreines Produkt erhalten.

Sdp._{0,01} = 29 - 30° ; Sdp.₁ = 55° $n_D^{20} = 1,4638$

Ausbeute: 39 g (94 % d.Th.)

Analyse: C₆H₁₀O₃S (162,21)

4,888 mg Substanz: 7,942 mg CO₂; 2,674 mg H₂O
 14,93 mg Substanz: 9,20 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 44,43 H 6,22 S 19,77 %

Gef. 44,34 6,12 19,75 %

Protonenresonanzspektrum:

Du. 1,33 ; Si. 2,57 ; He. 5,12.

Acetyl-n-butoxycarbonyl-sulfid (15d)

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 25,8 g (150 mMol) O-n-butyl-monothiothiokohlensaurem Kalium⁷⁹⁾ und 11,8 g (150 mMol) Acetylchlorid in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff. Die Substanz fällt sehr rein an und braucht zu weiteren Umsetzungen nicht destilliert zu werden. Wegen der therm. Labilität sind zur Destillation nur eine Retorte und Feinvakuum geeignet.

Sdp._{0,1} 52 - 57° (Bad-Temperatur) n_D²⁰ = 1,4669

Ausbeute: quantitativ

Analyse: C₇H₁₂O₃S (176,24)

2,670 mg Substanz: 4,683 mg CO₂; 1,616 mg H₂O

15,43 mg Substanz: 8,74 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 47,70 H 6,86 S 18,20 %

Gef. 47,86 6,77 18,16 %

Protonenresonanzspektrum: Die Substanz wurde 10 Monate in einer Ampulle im Kühlschrank aufbewahrt und dann gemessen.

Mu. 0,8 - 1,8 ; Si. 2,62 ; Tr. 4,32 : Acetyl-

n-butoxycarbonyl-sulfid (90 Mol %)

Si. 1,98 : Essigsäure-n-butylester (10 Mol %)

Während der Aufbewahrung ist demnach teilweise Zersetzung unter COS-Abspaltung eingetreten.

79) E.S.Wark und I.W.Wark, J.physic.Chem. 37, 805 (1933)

Acetyl-tert.-butoxycarbonyl-sulfid (15e)

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 20,0g (170 mMol, berechnet auf den K-Gehalt) rohem O-tert.-butylmonothio-kohlensaurem Kalium (14e) und 15,7 g (200 mMol) Acetylchlorid in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff. Reaktionszeit 40 Min. Das Rohprodukt wurde 2 mal über eine Brücke destilliert.

Sdp._{0,1} 42° $n_D^{20} = 1,4660$

Ausbeute: 8,0 g. Hellgelbes Öl.

Analyse: C₇H₁₂O₃S (176,23)

3,349 mg Substanz: 5,873 mg CO₂; 2,091 mg H₂O

10,01 mg Substanz: 6,05 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 47,70 H 6,86 S 18,20 %

Gef. 47,86 6,99 19,22 %

Protonenresonanzspektrum:

Si. 1,57 ; Si. 2,58 .

Trichloracetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18a)

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 14,4 g (100 mMol) Bender'schem Salz (14b) und 17,3 g (95 mMol) Trichloracetylchlorid in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff. Dauer der Umsetzung 2 Stunden. Das nach dem Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Produkt war fast vollständig rein.

Sdp._{0,08} 76 - 77° $n_D^{21} = 1,5090$

Ausbeute: quantitativ

Analyse: C₅H₅Cl₃O₃S (251,53)

6,165 mg Substanz: 5,385 mg CO₂; 1,165 mg H₂O

16,12 mg Substanz: 6,60 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

10,47 mg Substanz: 6,21 ml 0,02 n AgNO₃-Lösung

Ber. C 23,87 H 2,02 Cl 42,46 S 12,80 %

Gef. 23,84 2,11 42,07 13,13 %

Protonenresonanzspektren:

Reinsubstanz

a) Tr. 1,42; Qua. 4,43.

Verhalten beim Erwärmen

b) Die Reinsubstanz wurde 3 Std. auf 130° erwärmt.

Tr. 1,42; Qua. 4,43 : Trichloracetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (76 Mol %)

Tr. 1,35; Qua. 4,35 : Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid (12 Mol %)

c) Probe b) nach Zusatz von 0,2 mMol Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid. Tr. 1,35 und Qua. 4,35 erscheinen mit vergrößerter Intensität.

Verhalten gegenüber Chlor

d) Die Reinsubstanz wurde mit überschüssigem Chlor in CCl₄ vereinigt und 10 Tage bei 4° der Reaktion überlassen.

Tr. 1,42; Qua. 4,45 : Trichloracetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (etwa 75 Mol %)

Tr. 1,40; Qua. 4,36 : Chlorameisensäure-äthylester (etwa 5 Mol %)

Tr. 1,40; Qua. 4,43 : Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid (etwa 20 Mol %)

e) Probe d), nach Zusatz von 0,1 mMol Chlorameisensäure-äthylester: Tr. 1,40; Qua. 4,36 erscheinen mit vergrößerter Intensität.

f) Vergleichsspektrum eines Gemisches aus 0,4 mMol Chlorameisensäure-äthylester und 0,2 mMol Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid.

Tr. 1,40; Qua. 4,37 : Chlorameisensäure-äthylester

Tr. 1,40; Qua. 4,43 : Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid

Phenacetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18b)

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 21,6 g (150 mMol) Bender'schem Salz (14b) und 21,6 g (140 mMol) Phenacetylchlorid in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff bei 0°. Reaktionszeit 12 Std. Nach dem Filtrieren, Einengen am

Vakuum-Rotationsverdampfer und Entgasen bei 0,1 Torr wurde ein Produkt von guter Reinheit erhalten, das zu weiteren Umsetzungen verwendet wurde.

$$n_D^{18} = 1,5462$$

Ausbeute: Quantitativ. Gelbes, viskoses Öl.

Analyse: $C_{11}H_{12}O_3S$ (224,27)

3,545 mg Substanz: 7,705 mg CO_2 ; 1,647 mg H_2O

Ber. C 58,91 H 5,39 %

Gef. 59,31 5,20 %

Die Rohsubstanz zersetzte sich auch bei schonender Destillation.

$$Sdp. 0,3 \quad 117^\circ \quad n_D^{21} = 1,5388$$

Ausbeute: 2,5 g (8 % d.Th.). Farbloses, viskoses Öl.

Analyse:

2,810 mg Substanz: 6,077 mg CO_2 ; 1,409 mg H_2O

15,05 mg Substanz: 6,31 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. für ein Gemisch

aus 97 % Phenacetyl-äthoxycarbonyl-sulfid

und 3 % Phenylelessigsäure-äthylester (164,20)

C 59,34 H 5,46 S 13,87 %

Gef. 59,02 5,61 13,44 %

Protonenresonanzspektren:

Rohsubstanz, 24 Std. nach der Darstellung gemessen.

a) Tr. 1,21; Si. 3,96; Qua. 4,20; Si. 7,20

Verhalten beim Erwärmen

b) Die Rohsubstanz wurde 3 Std. auf 130° erwärmt.

Tr. 1,21; Si. 3,94; Qua. 4,20; Si. 7,19 :

(18 b) (etwa 20 Mol %)

Tr. 1,15; Si. 3,48; Qua. 4,03; Si. 7,19 :

Phenylelessigsäure-äthylester (etwa 80 Mol %)

c) Vergleichsspektrum von Bis-(phenacyl)-sulfid [dargestellt aus Natriumsulfid und Phenacylchlorid wie (16d), Schmp. der Rohsubstanz 67° , Literatur⁸⁰⁾ $70,5 - 71,5^\circ$].

80) Fr.P. 1,360,782; 1964 (D.H.R.Barton);
C.A. 61, 9406 f (1964)

Si. 3,96; Si. 7,17

d) Vergleichsspektrum von Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid:
Tr. 1,30; Qua. 4,30

Da die in d) auftretenden Signale in b) fehlen und die Intensität von Si. 3,94 in b) höchstens einen sehr geringen Anteil von Bis-(phenacyl)-sulfid (Si. 3,96) zuläßt, ist eine Symmetrisierung von (18b) beim Erwärmen auszuschließen.

Benzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18c)

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 17,3 g (120 mMol) Bender'schem Salz (14b) und 14,0 g (100 mMol) Benzoylchlorid in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff. Reaktionszeit 10 Stunden bei -15° . Das Filtrat des Umsetzungsgemisches erstarrte, nach dem Abziehen des Lösungsmittels i.V., bei -30° zu einer gelbgrünen Kristallmasse. Diese wurde in Äther gelöst (5 g/10 ml) und mit Petroläther bei -20° farblose Kristalle gefällt. Dann entfernte man die Lösungsmittel mit einer Tauchfritte, wusch dreimal mit Petroläther und entgaste bei -10° an der Ölpumpe.

Schmp. 7° ; Ep. 7°

Zur Bestimmung des Schmp. wurde die kristalline Probe in der Kälte in ein HM-Reagenzglas gebracht, das mit einem durchbohrten Stopfen in einem als Luftbad dienenden Erlenmeyerkolben befestigt war. Mit einem Thermometer wurde die Probe bis zum Klarschmp. gerührt. Beim erneuten Abkühlen des Bades wurde der Ep. gemessen.

Ausbeute: 19 g (90 % d.Th.). Farblose, spießförmige Kristalle.

Analyse: $C_{10}H_{10}O_3S$ (210,25)

4,344 mg Substanz: 9,053 mg CO_2 ; 1,898 mg H_2O

9,86 mg Substanz: 4,75 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 57,13 H 4,80 S 15,25 %

Gef. 56,87 4,89 15,44 %

Protonenresonanzspektren:

Reinsubstanz, unmittelbar nach der Darstellung gemessen.

a) Tr. 1,37; Qua. 4,34; Mu. 7,68

Verhalten beim Erwärmen

b) Die Reinsubstanz wurde 3 Std. auf 130° erwärmt (Abb. 11).

Tr. 1,36; Qua. 4,34; Mu. 7,5 : unveränderte Substanz
(50 Mol %)

Tr. 1,31; Qua. 4,30 : Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid
(25 Mol %)

Mu. 7,5 : Phenylprotonen

c) Probe b) wurde mit 0,1 mMol Benzoessäureäthylester versetzt.

Tr. 1,30; Qua. 4,30 : Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid

Tr. 1,34; Qua. 4,34 : Benzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid

Tr. 1,36; Qua. 4,32 : Benzoessäureäthylester

Mu. 7,5 : Phenylprotonen

d) Reines Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid.

Tr. 1,30; Qua. 4,30

Verhalten gegenüber Chlor.

e) Die Reinsubstanz wurde mit überschüssigem Chlor in CCl₄ versetzt und nach 2 Std. gemessen.

Tr. 1,38; Qua. 4,35 : Chlorameisensäureäthylester
(50 Mol %)

Tr. 1,38; Qua. 4,41 : Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid
(50 Mol %)

Mu. 7,5 : Phenylprotonen

f) Probe e) wurde weitere 8 Tage der Reaktion überlassen, und dann nach Zusatz von 0,1 mMol Chlorameisensäureäthylester erneut gemessen.

Signale wie bei e); Tr. 1,38 und 4,35 erscheinen mit vergrößerter Intensität.

p-Nitrobenzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18d)

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 7,9 g (55 mMol) Bender'schem Salz (14b) und 9,3 g (50 mMol) p-Nitrobenzoylchlorid in 150 ml Methylenchlorid bei -15°. Die nach dem

Filtrieren und Einengen des Reaktionsgemisches erhaltenen Kristalle wurden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.
Schmp. 71°

Ausbeute: 11,4 g (89 % d.Th.). Farblose Kristalle.

Analyse: $C_{10}H_9NO_5S$ (255,26)

3,416 mg Substanz: 5,876 mg CO_2 ; 1,092 mg H_2O

4,506 mg Substanz: 0,226 ml N_2 ; 742,5 Torr; $28,2^{\circ}$

16,25 mg Substanz: 6,10 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.	C 47,05	H 3,55	N 5,49	S 12,56 %
------	---------	--------	--------	-----------

Gef.	46,94	3,58	5,55	12,03 %
------	-------	------	------	---------

Protonenresonanzspektrum:

Tr. 1,45; Qua. 4,43; Qua. 8,23.

3,5-Dinitrobenzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18e)

Wie Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b), aus 7,9 g (55 mMol) Bender'schem Salz (14b) und 11,5 g (50 mMol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 150 ml Methylenchlorid bei Zimmertemperatur. Nach 3 Stunden wurde das Gemisch filtriert, der Rückstand mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und das Filtrat i.V. eingeeengt. Die ausgefallenen Kristalle wurden aus heißem Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.
Schmp. 109°

Ausbeute: quantitativ. Hellgelbe Kristalle.

Analyse: $C_{10}H_8N_2O_7S$ (300,26)

3,715 mg Substanz: 5,429 mg CO_2 ; 0,857 mg H_2O

2,733 mg Substanz: 0,234 ml N_2 ; 737,5 Torr; $28,8^{\circ}$

23,20 mg Substanz: 7,69 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.	C 40,00	H 2,68	N 9,33	S 10,68 %
------	---------	--------	--------	-----------

Gef.	39,88	2,58	9,40	10,63 %
------	-------	------	------	---------

Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20b)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Calciumchloridrohr wurden 14,8 g (100 mMol) Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff auf -10° abgekühlt und unter Rühren langsam die Lösung von 7,5 g (105 mMol) Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Nach 1 Std. wurden überschüssiges Chlor, Acetylchlorid und Lösungsmittel i.V. entfernt und der Rückstand zweimal destilliert.

Sdp. $16\ 46^{\circ}$ $n_D^{20} = 1,4718$

Ausbeute: 9,8 g (70 % d.Th.). Gelbes, muffig-scharf riechendes Öl.

Analyse: $C_3H_5ClO_2S$ (140,60)

34,4 mg Substanz: ber. 2,45 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 2,45 ml

[Nach 14 Monaten:

66,3 mg Substanz: ber. 4,73 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 4,35 ml (92 % d.Th.)]

4,567 mg Substanz: 4,324 mg CO_2 ; 1,420 mg H_2O

154,0 mg Substanz: 11,04 ml 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung
(Parr-Bombe; Titration nach Volhard)

14,05 mg Substanz: 9,87 ml 0,01 m $Ba-(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 25,63 H 3,58 Cl 25,2 S 22,81 %

Gef. 25,84 3,48 25,4 22,58 %

Protonenresonanzspektrum:

Tr. 1,40; Qua. 4,43

IR-Spektrum:

2995 (s), 2940,2900 (sh), 1760 (ss), 1710 (s), 1465,1445,
1390,1365,1325,1295 (w), 1150 (ss,br), 1095 (sh), 1010,
847 (s), 780 (w), 665 (m).

Umsetzung von Acetyl-methoxycarbonyl-sulfid (15a) mit Chlor

Wie bei Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20b) beschrieben, wurden 8,0 g (60 mMol) unreines Acetyl-methoxycarbonyl-sulfid (15a) und 4,5 g (63 mMol) Chlor in Tetrachlor-

kohlenstoff umgesetzt. Das Rohprodukt wurde fraktioniert.

1. Fraktion: Unreines Methoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20a)

Sdp.₁₂ 29-31° $n_D^{17} = 1,4985$

Ausbeute: 1,6 g (22 % d.Th.)

Analyse: $C_2H_3ClO_2S$ (126,57)

60,0 mg Substanz: ber. 4,76 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 3,82 ml

41,5 mg Substanz: 3,72 ml 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung
(Parr-Bombe; Titration nach Volhard).

Ber. Cl 28,0 %

Gef. 31,8 %

2. Fraktion:

Sdp.₁₂ 70-88° $n_D^{19} = 1,4738$

Oxydiert KJ-Lösung nicht. Nicht näher untersucht.

2-Propoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20c)

Wie Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20b), aus 10,5 g
(80 mMol) Acetyl-2-propoxycarbonyl-sulfid (15c) und 5,7 g
(80 mMol) Chlor in Tetrachlorkohlenstoff.

Sdp.₉ 45° $n_D^{22} = 1,4651$

Ausbeute: 7,8 g (63 % d.Th.)

Analyse: $C_4H_7ClO_2S$ (154,63)

57,0 mg Substanz: ber. 3,68 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 3,60 ml

6,747 mg Substanz: 7,607 mg CO_2 ; 2,621 mg H_2O

10,02 mg Substanz: 3,25 ml 0,02 n $AgNO_3$ -Lösung

9,31 mg Substanz: 6,00 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 31,07 H 4,56 Cl 22,93 S 20,74 %

Gef. 30,77 4,35 23,03 20,66 %

Protonenresonanzspektrum: Du. 1,36; He. 5,19 (Abb.13).

IR-Spektrum: Abb.12.

n-Butoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20d)

Wie Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20b), aus 19,0 g (108 mmol) Acetyl-n-butoxycarbonyl-sulfid (15d) und 7,7 g (108 mmol) Chlor in Tetrachlorkohlenstoff. Das Rohprodukt wurde fraktioniert.

1. Fraktion: n-Butoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20d)

Sdp._{0,1} 27-28° $n_D^{20} = 1,4742$

Ausbeute: 11,0 g (61 % d.Th.)

Analyse: C₅H₉ClO₂S (168,65)

72,5 mg Substanz: ber. 4,30 ml 0,1 n Na₂S₂O₃-Lösung
gef. 4,12 ml

8,091 mg Substanz: 10,648 mg CO₂; 3,888 mg H₂O

9,40 mg Substanz: 2,77 ml 0,02 n AgNO₃-Lösung

11,65 mg Substanz: 6,80 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 35,65 H 5,38 Cl 21,02 S 19,01 %

Gef. 35,91 5,38 20,86 18,72 %

2. Fraktion: Bis-(n-butoxycarbonyl)-disulfid (22d)

Sdp._{0,1} 100° (Retorte; Luftbad-Temperatur)

$n_D^{21} = 1,4840$ (Reinsubstanz : $n_D^{20} = 1,4848$)

Ausbeute: 2,0 g (14 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₈O₄S₂ (266,38)

2,903 mg Substanz: 4,823 mg CO₂; 1,732 mg H₂O

12,46 mg Substanz: 9,10 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 45,09 H 6,81 S 24,07 %

Gef. 45,34 6,68 23,42 %

tert.-Butoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20e)

Wie Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20b), aus 3,5 g (20 mmol) Acetyl-tert.-butoxycarbonyl-sulfid (15e) und 1,75 g (25 mmol) Chlor in Tetrachlorkohlenstoff.

Sdp.₁ 28-29° $n_D^{25} = 1,4665$

Ausbeute: 2,3 g (69 % d.Th.)

Analyse: $C_5H_9ClO_2S$ (168,65)

47,2 mg Substanz: ber. 2,80 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 2,67 ml

3,768 mg Substanz: 4,857 mg CO_2 ; 1,828 mg H_2O

11,33 mg Substanz: 3,24 ml 0,02 n $AgNO_3$ -Lösung

12,33 mg Substanz: 7,50 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 35,65 H 5,38 Cl 21,02 S 19,01 %

Gef. 35,18 5,43 20,24 19,51 %

Umsetzung von Phenacetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18b)
mit Chlor

Wie bei Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20b) beschrieben, wurden 7,4 g (33 mMol) Phenacetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (18b) mit 2,35 g (33 mMol) Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach 18 Std. wurden die flüchtigen Anteile des Gemischs i.V. entfernt und der Rückstand fraktioniert.

Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20b)

Sdp. 16 45° (Reinsubstanz: Sdp. 16 46°)

$n_D^{20} = 1,4714$ (Reinsubstanz: $n_D^{20} = 1,4718$)

Ausbeute: 0,5 g (11 % d.Th.)

Analyse: $C_3H_5ClO_2S$ (140,60)

47,0 mg Substanz: ber. 3,35 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 3,20 ml

Die übrigen Fraktionen machten aus Kaliumjodidlösung kein Jod frei und wurden daher nicht näher untersucht.

Protonenresonanzspektren:

a) 1,0 mMol rohes (18b) wurden mit 1,4 mMol Chlor in 1,0 ml CCl_4 24 Std. stehengelassen und dann gemessen.

Tr. 1,32; Si. 4,04; Qua. 4,27 : (18b) (etwa 20 Mol %)

Si. 4,04 : Phenacetylchlorid

Tr. 1,32; Qua. 4,35 : Äthoxycarbonyl-sulphenyl-
chlorid (etwa 40 Mol %)

Si. 7,25; Si. 7,38 : Phenylprotonen

b) Die Probe a) wurde mit 0,2 mMol Phenacetylchlorid und 0,2 mMol Äthoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20b) versetzt. Alle Signale wie bei a). Ihre Intensität ist, außer bei Qua. 4,27 und Si. 7,38, vergrößert.

Äthoxycarbonyl-sulphenylbromid (21b)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurden 15,4 g (104 mMol) Acetyl-äthoxycarbonylsulfid (15b) in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff auf -10° C gekühlt und die Lösung von 16,7 g (104 mMol) Brom in 100 ml CCl_4 langsam unter Rühren zugetropft. Unmittelbar danach wurden Acetylbromid und Lösungsmittel i.V. entfernt; der Rückstand hatte 95 % des berechneten Oxydationsäquivalentes. Er wurde zweimal destilliert.
Sdp.₂ 37°

Ausbeute: 10,2 g (53 % d.Th.). Rotgelbe Flüssigkeit.

Analyse: $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2\text{S}$ (185,06). Die CH-Analyse wurde sofort, die Br- und S-Analyse nach 24 Std. durchgeführt.

55,3 mg Substanz: ber. 2,99 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung
gef. 2,99 ml

6,545 mg Substanz: 4,594 mg CO_2 ; 1,599 mg H_2O

10,04 mg Substanz: 2,66 ml 0,02 n AgNO_3 -Lösung

10,95 mg Substanz: 6,30 ml 0,01 m $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

Ber. C 19,47 H 2,72 Br 43,19 S 17,32 %

Gef. 19,15 2,73 42,41 18,44 %

2-Propoxycarbonyl-sulphenylbromid (21c)

Wie Äthoxycarbonyl-sulphenylbromid (21b), aus 17,0 g (105 mMol) Acetyl-2-propoxycarbonyl-sulfid (15c) und 17,0 g (105 mMol) Brom in Frigen 113 72).

Sdp._{1,3} 38-39°; Sdp._{2,5} 45-48°.

Ausbeute: 14,5 g (69 % d.Th.). Hellrote, rauchende Flüssigkeit.

Analyse: $C_4H_7BrO_2S$ (199,08). Teilweise am folgenden Tag ausgeführt.

75,5 mg Substanz: ber. 3,79 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 3,78 ml

1,561 mg Substanz: 1,333 mg CO_2 ; 0,564 mg H_2O

10,00 mg Substanz: 2,61 ml 0,02 n $AgNO_3$ -Lösung

16,80 mg Substanz: 8,39 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 24,13 H 3,54 Br 41,08 S 16,11 %

Gef. 23,30 4,04 41,71 16,01 %

Untersuchung der Zersetzungsprodukte:

10,60 g (53 mmol) Substanz wurden 5 Tage bei Zimmertemperatur in einem Kolben, das mit einem Calciumchlorid-Rohr und einem darüber gesetzten Natronkalkrohr verschlossen war, der Zersetzung überlassen; dann wurden bei 12 Torr die flüchtigen Bestandteile ohne Erwärmen entfernt und der Rückstand gewogen: 8,16 g (23 % Gewichtsverlust). Farbe: dunkel granatrot.

62,7 mg Substanz: ber. 3,14 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 1,65 ml (53 % d.Th.)

Beim Fraktionieren wurde bis 50° Badtemperatur bei 12 Torr kein Destillat erhalten.

1. Fraktion: Dibromdisulfan (23)

Sdp.₁ 46-48° (Literaturangabe: Sdp._{0,15} 54°)

Der Siedepunkt konnte durch die geringe Substanzmenge nicht genau gemessen werden.

Ausbeute: 0,7 g (12 % d.Th.). Granatrote Flüssigkeit.

Analyse: Br_2S_2 (223,96)

67,7 mg Substanz: ber. 6,05 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 5,90 ml

13,53 mg Substanz: 12,03 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. S 28,62 %

Gef. 28,50 %

2. Fraktion: Bis-(2-propoxycarbonyl)-disulfid (22c)

Sdp._{0,2} 82° (Reinsubstanz: Sdp._{0,01} 62°)

$n_D^{20} = 1,4822$ (Reinsubstanz: $n_D^{20} = 1,4822$)

Ausbeute: 2,8 g (44 % d.Th.). Hellgelbes Öl.

Analyse: C₈H₁₄O₄S₂ (238,33)

10,62 mg Substanz: 8,92 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung.

Ber. S 26,91 %

Gef. 26,93 %

Umsetzung von Diacetylsulfid mit Chlor; Untersuchung
durch Protonenresonanzspektren

a) Reines Acetyl-sulfenylchlorid⁷⁾ (2a).

Si. 2,47

b) Äquimolares Gemisch von Diacetylsulfid und Chlor,
unmittelbar vor der Messung hergestellt (Abb. 14).

Si. 2,47 : Acetyl-sulfenylchlorid

Si. 2,55 : Diacetyldisulfid

Si. 2,58 : Diacetylsulfid

Si. 2,72 : Acetylchlorid²¹⁾.

Acetyl-sulfenylbromid (24)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurden 15,0 g (127 mMol) Diacetylsulfid⁷⁾ (1a) in 25 ml Frigen 113⁷²⁾ auf -25° abgekühlt und 20,4 g (127 mMol) Brom in 25 ml Frigen 113 langsam unter Rühren zugetropft. Nach insgesamt 90 Min. wurde auf Zimmertemperatur erwärmt. Die flüchtigen Anteile wurden i.V. abgesaugt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert; zwischen Pumpe und Destillationsapparatur war eine Kältefalle geschaltet.

Sdp.₁₂ 35-36°; Sdp.₃ 22-26°

Ausbeute: Rohprodukt quant.: bei der Destillation 3,2 g
(16 % d.Th.)

Analyse: C_2H_3BrOS (155,05). Unmittelbar nach der Destillation ausgeführt.

74,6 mg Substanz: ber. 4,80 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 3,49 ml (73 % d.Th.)

113,1 mg Substanz: 7,35 ml 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung
(Parr-Bombe; Titration nach Volhard)

Ber. Br 51,5 %

Gef. 51,9 %

Protonenresonanzspektren:

a) Je 0,5 mMol Diacetylsulfid und Brom in 1 ml CCl_4 , nach 6 Std. bei Zimmertemperatur gemessen (Abb.15).

Si. 2,55 : Diacetyldisulfid (21 Mol %)

Si. 2,70 : Acetyl-thiosulfenylbromid (3 Mol %)

Si. 2,87 : Acetyl-sulfenylbromid + Acetylbromid (76 Mol %,

b) Äquimolares Gemisch von Diacetylsulfid und Brom, i.V. von Acetylbromid befreit und unmittelbar anschließend gemessen.

Si. 2,54 : Diacetyldisulfid (30 Mol %)

Si. 2,59 : Diacetylsulfid (12 Mol %)

Si. 2,69 : Acetyl-thiosulfenylbromid (Spur)

Si. 2,87 : Acetyl-sulfenylbromid (58 Mol %)

c) Bei der Destillation (s.o.) erhaltene Fraktion, sofort gemessen.

Si. 2,54 : Diacetyldisulfid (21 Mol %)

Si. 2,58 : Diacetylsulfid (7 Mol %)

Si. 2,70 : Acetyl-thiosulfenylbromid (Spur)

Si. 2,87 : Acetyl-sulfenylbromid (72 Mol %)

d) Je 0,5 mMol Diacetyldisulfid und Brom in 1 ml CCl_4 , sofort nach dem Mischen gemessen.

Si. 2,54 : Diacetyldisulfid (etwa 10 Mol%)

Si. 2,70 : Acetyl-thiosulfenylbromid (etwa 35 Mol%)

Si. 2,87 : Acetylbromid (etwa 55 Mol%)

e) Messung von reinen Vergleichssubstanzen.

Si. 2,54 : Diacetyldisulfid

Si. 2,58 : Diacetylsulfid (Abb.2)

Si. 2,87 : Acetylbromid

Umsetzung von Acetyl-sulfenylbromid (24) mit Thiophenol

In einem Vierhalskolben mit 2 Tropftrichtern, Rührer und Trockenrohr wurden 5,15 g (44 mMol) Diacetylsulfid⁷⁾ in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff auf -30° gekühlt und unter Rühren langsam mit 7,0 g (44 mMol) Brom in 20 ml CCl_4 versetzt. Nach insgesamt 15 Minuten wurden aus dem zweiten Tropftrichter 4,8 g (44 mMol) Thiophenol, mit 40 ml CCl_4 verdünnt, zugetropft. Beim letzten Tropfen schlug die Farbe der Mischung von Orange nach Gelb um. Nachdem die flüchtigen Bestandteile i.V. entfernt worden waren, wurde der Rückstand fraktioniert.

1. Fraktion: Diacetyldisulfid (25)

Sdp._{0,1} $50-54^{\circ}$; Schmp. $17-20^{\circ}$ (Literatur: 21°)

$n_D^{27} = 1,5415$

Ausbeute: 1,8 g (54 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$ (150,22)

8,05 mg Substanz: 10,42 ml 0,01 m $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

Ber. S 42,69 %

Gef. 41,50 %

2. Fraktion: Acetyl-phenyl-disulfid (27)

Sdp._{0,6} 105° (Literatur¹⁾: Sdp._{1,1} $146-148^{\circ}$)

$n_D^{17} = 1,6180$

Ausbeute: 3,2 g (40 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_8\text{OS}_2$ (184,27)

3,285 mg Substanz: 6,342 mg CO_2 ; 1,297 mg H_2O

6,82 mg Substanz: 7,55 ml 0,01 m $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

Ber. C 52,12 H 4,38 S 34,81 %

Gef. 52,69 4,42 35,49 %

Rückstand: Diphenyldisulfid (28)

Schmp. 57° (Literatur: 61°)

Im Misch-Schmp. mit authentischer Substanz keine Depression.

Ausbeute: 2,8 g (58 % d.Th.),

Bis-(2-propoxycarbonyl)-sulfid (16c)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurden 7,9 g (50 mMol) O-2-propylmonothio-kohlensaures Kalium (14c) in 50 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert und 6,1 g (50 mMol) Chlorameisensäure-isopropylester zugetropft. Nach 48-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde von der Festsubstanz abgesaugt; sie enthielt nach der jodometrischen Titration 12 Mol % unverändertes Salz (14c). Das Filtrat wurde am Vakuum-Rotationsverdampfer eingeeengt und destilliert.

Sdp.₁ 85° $n_D^{21,5} = 1,4523$

Ausbeute: 7,0 g (77 % d.Th., ber.auf die umgesetzte Subst.).

Analyse: C₈H₁₄O₄S (206,25)

4,197 mg Substanz: 7,130 mg CO₂; 2,591 mg H₂O

18,22 mg Substanz: 8,92 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 46,58 H 6,84 S 15,55 %

Gef. 46,36 6,91 15,69

Protonenresonanzspektrum:

Lu. 1,33; He. 5,12

IR-Spektrum: 3000 (s), 2980,2900 (sh), 1780,1720 (s), 1470,1450,1390,1370,1330 (m), 1195,1130,1070 (ss,br), 935 (w), 905 (m), 835 (s), 662 (m).

Bis-(n-butoxycarbonyl)-sulfid (16d)

In einem Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von 14,9 g (124 mMol) Na₂S · 9 H₂O mit 16,9 g (124 mMol) Chlorameisensäure-n-butylester zwei Stunden lang unter kräftigem Rühren auf 60° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Methylchlorid extrahiert, und der Extrakt getrocknet, eingeeengt und destilliert.

Sdp._{0,01} 84-87° $n_D^{20} = 1,4593$

Analyse: $C_{10}H_{18}O_4S$ (234,32)

3,543 mg Substanz: 6,653 mg CO_2 ; 2,447 mg H_2O

17,47 mg Substanz: 7,45 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 51,26 H 7,74 S 13,68 %

Gef. 51,24 7,73 13,67 %

Protonenresonanzspektrum:

Mu. 0,8 - 1,8

Tr. (durch long-range-Kopplung weiter aufgespalten) 4,32

IR-Spektrum: 2970 (s), 2875 (sh), 1780 (s), 1755, 1720 (sh),
1470, 1380 (w), 1190 (sh), 1100 (ss, br), 923, 825, 660 (w).

Umsetzung von O-tert.-butylmonothiokohlen-saurem Kalium (14e)
mit Halogencyanen

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurden 10,0 g rohes O-tert.-butylmonothio-kohlen-saures Kalium (14e) in 50 ml abs. Äther suspendiert und mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. 3,6 g Chlor-cyan in 30 ml Äther wurden unter Rühren zugetropft. Nach 2 Std. war der Festkörper der Suspension weiß geworden; eine abfiltrierte und gewaschene Probe von ihm entfärbte wäßrige Jodlösung nicht. Darauf wurde der Ansatz filtriert und der Rückstand mit Äther nachgewaschen. Beim Einengen am Vakuum-Rotationsverdampfer hinterblieb ein gelbes Öl, das sich aber beim Entfernen der letzten Lösungsmittel-reste augenblicklich in einen rotbraunen Kuchen verwan-delte. Dieser wurde mit CCl_4 extrahiert und der Rückstand auf Ton getrocknet. Er war unlöslich in Wasser und org. Lösungsmitteln, war bei 350° nicht geschmolzen und enthielt Schwefel, aber keinen Stickstoff und kein Halogen.

Der Extrakt wurde i.V. von Tetrachlorkohlenstoff be-freit und destilliert.

Bis-(tert.-butoxycarbonyl)-disulfid (22e)

Sdp. $0,15 \quad 86^\circ \quad n_D^{23} = 1,4798$

Ausbeute: 0,8 g

Analyse: $C_{10}H_{18}O_4S_2$ (266,37)

2,966 mg Substanz: 4,977 mg CO_2 ; 1,872 mg H_2O

9,39 mg Substanz: 7,05 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 45,09 H 6,81 S 24,07 %

Gef. 45,79 7,06 24,07 %

Der Versuch wurde mit Bromcyan statt Chlorcyan wiederholt und das gleiche Ergebnis gefunden.

Bis-(methoxycarbonyl)-disulfid (22a)

Die Substanz wurde, einfacher als nach der von I.B.Douglass und Mitarb.⁸¹⁾ beschriebenen Methode, wie folgt dargestellt:

Zu einer mit Eis gekühlten wäßrigen Lösung von 90,0 g (690 mmol) O-methylmonothiokohlensaurem Kalium (14a), die sich in einem Kolben mit Rührer und Tropftrichter befand, wurden 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Dann wurden unter kräftigem Rühren etwa 88 g (350 mmol) Jod, in Kaliumjodidlösung gelöst, bis zur bestenentleibenden Färbung zugetropft und der Überschuß mit etwas Natriumthiosulfatlösung beseitigt. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige nochmals mit CCl_4 ausgeschüttelt, und die vereinigten org. Phasen getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.

Schmp. 36° (Literatur⁸¹⁾ : Schmp. 36°)

Ausbeute: 59 g (94 % d.Th.)

Analyse: $C_4H_6O_4S_2$ (182,22)

4,052 mg Substanz: 3,966 mg CO_2 ; 1,183 mg H_2O

8,36 mg Substanz: 9,25 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 26,37 H 3,32 S 35,20 %

Gef. 26,71 3,27 35,47 %

81) I.B.Douglass und F.Marascia, J.Amer.chem.Soc. 77, 1899 (1955)

Bis-(2-propoxycarbonyl)-disulfid (22c)

Wie (22a), aus 9,5 g (60 mMol) O-2-propylmonothiokohlensaurem Kalium (14c) und etwa 7,6 g (30 mMol) Jod. Das Rohprodukt wurde fraktioniert.

Sdp._{0,01} 61-62° $n_D^{20} = 1,4819$

Ausbeute: 6,3 g (88 % d.Th.)

Analyse: C₈H₁₄O₄S₂ (238,32)

3,385 mg Substanz: 4,995 mg CO₂; 1,737 mg H₂O

17,64 mg Substanz: 14,40 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 40,32 H 5,92 S 26,91 %

Gef. 40,27 5,74 26,17 %

Protonenresonanzspektrum:

Du. 1,39; He. 5,24.

IR-Spektrum: 2970 (s), 2920,2870 (sh), 1720,1700 (s), 1470,1390,1380,1335 (m), 1150,1085 (ss,br), 905 (m), 835 (s), 680 (w), 655 (m).

Bis-(n-butoxycarbonyl)-disulfid (22d)

Wie (22a), aus 5,6 g (33 mMol) O-n-butylmonothiokohlensaurem Kalium⁷⁹⁾ mit etwa 4,3 g (17 mMol) Jod. Destillationsversuche mit anderen Geräten als einer Retorte, die im Luftbad erwärmt wurde, führten zur Zersetzung der Substanz.

Sdp._{0,05} 97 - 99° (Badtemperatur)

$n_D^{20} = 1,4848$

Ausbeute: 4,0 g (91 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₈O₄S₂ (266,38)

3,669 mg Substanz: 6,094 mg CO₂; 2,242 mg H₂O

13,10 mg Substanz: 9,80 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 45,09 H 6,81 S 24,07 %

Gef. 45,33 6,84 23,96 %

Kurz vor dem Abschluß der Arbeit erhielt ich Kenntnis von einer russ. Veröffentlichung⁸²⁾, in der die Darstellung von (22d) durch Oxydation des Kaliumsalzes mit Nitritlösung in verd. Schwefelsäure beschrieben ist. Ausbeute 60 %;

$n_D = 1,487$.

Umsetzungen von Bis-(methoxycarbonyl)-sulfid (16a)

mit Chlor

A 25,0 g (167 mMol) Bis-(methoxycarbonyl)-sulfid⁸³⁾ (16a) wurden in 50 ml Sulfurylchlorid gelöst und 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Gleichzeitig wurde ein schwacher Chlorstrom durch die Lösung geleitet. Das rote Reaktionsprodukt wurde i.V. von Dichlormonosulfan und Sulfurylchlorid befreit und der Rückstand fraktioniert.

1. Fraktion: Unreines Methoxycarbonyl-sulphenylchlorid (20a)

Sdp.₁₁ 30° $n_D^{21} = 1,4827$

Ausbeute: 2,2 g (10 % d.Th.)

Analyse: C₂H₃ClO₂S (126,57)

143,1 mg Substanz: ber. 11,3 ml 0,1 n Na₂S₂O₃-Lösung
gef. 10,5 ml (93 % d.Th.)

7,752 mg Substanz: 5,117 mg CO₂; 1,518 mg H₂O

155,8 mg Substanz: 13,3 ml 0,1 n AgNO₃-Lösung (Parr-Bombe; Titration nach Volhard).

2,76 mg Substanz: 2,18 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 18,98 H 2,39 Cl 28,0 S 25,33 %

Gef. 18,01 2,19 30,3 25,32 %

2. Fraktion: Ausgangsstoff

Im Säbelkolben bei 12 Torr. Bad-Temp. 100°.

Schmp. 36°; im Mischschmp. mit Bis-(methoxycarbonyl)-sulfid (16a) keine Depression.

Ausbeute: 7,2 g (29 % d.Th.)

82) N.D.Sysoeva und S.M.Munits, Nauchn.Tr.Samarkandsk Kooperativn.Inst.Tsentrosoyuzn 11, 123 (1961)
C.A. 61, 570 h

83) S.M.Gurvich und R.Ya.Belova, Zh.obshh.Chim. [Moskau], 31, 1631 (1961); C.A. 55, 22129 c

B) In 18,0 g (120 mMol) Sulfid (16a) wurde bei 60-70° während 7 Std. ein schwacher Chlorstrom geleitet, und das Produkt fraktioniert.

1. Fraktion: Unreines Methoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20a)

Sdp.₁₁ 24 - 32°

Ausbeute: 0,3 g (2 % d.Th.)

Analyse: 166,3 mg Substanz: ber. 13,1 ml 0,1 n Na₂S₂O₃-Lösung
gef. 13,5 ml (103 % d.Th.)

2. Fraktion: Ausgangsstoff

Ausbeute: 7,0 g (39 % d.Th.)

C) In drei Kolben wurden jeweils 5,0 g (33 mMol) Sulfid (16a), 10 ml Sulfurylchlorid und 2,4 g (33 mMol) Chlor in 25 ml CCl₄ vereinigt. Der erste wurde nach Zusatz von 0,1 g Benzoylperoxid 2 Std. mit einer UV-Tauchlampe bestrahlt; der zweite Ansatz wurde mit 0,1 g Eisenpulver, der dritte mit 5 Tr. rauchender Schwefelsäure versetzt und beide 2 Tage der Reaktion überlassen. Bei allen Versuchen entstanden weniger als 5 % Sulfenylchlorid (20a), der größte Teil des Ausgangsstoffes wurde wiedergewonnen.

Umsetzung von Bis-(methoxycarbonyl)-disulfid (22a)

mit Chlor

Zu 16,5 g (233 mMol) Chlor in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff, die sich in einem Kolben mit Schliffstopfen befanden, wurden 58,5 g (212 mMol) Bis-(methoxycarbonyl)-disulfid (22a) gegeben; es trat keine Reaktionswärme auf. Nach 10 Tagen war die Mischung granatrot (SCl₂); sie wurde i.V. von flüchtigen Bestandteilen befreit und der gelbe Rückstand fraktioniert.

1. Fraktion: Unreines Methoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20a)

Sdp.₁₁ 27 - 29°

$n_D^{21} = 1,4853$

Ausbeute: 3,3 g (6 % d.Th.)

Analyse: $C_2H_3ClO_2S$ (126,57)

6,748 mg Substanz: 4,584 mg CO_2 ; 1,423 mg H_2O

92,8 mg Substanz: 7,84 ml 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung (Parr-Bombe;
Titration nach Volhard).

15,34 mg Substanz: 11,98 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 18,98 H 2,39 Cl 28,0 S 25,33 %

Gef. 18,54 2,36 30,0 25,04 %

2. Fraktion: Methoxycarbonyl-thiosulfenylchlorid (29a)

Sdp.₁₁ 72° $n_D^{20} = 1,5520$

Ausbeute: 3,1 g (9 % d.Th.)

Analyse: $C_2H_3ClO_2S_2$ (158,63)

37,0 mg Substanz: ber. 2,33 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 2,35 ml

6,873 mg Substanz: 3,873 mg CO_2 ; 1,222 mg H_2O

87,8 mg Substanz: 5,72 ml 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung (Parr-Bombe;
Titration nach Volhard).

10,39 mg Substanz: 13,00 ml 0,01 $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 15,14 H 1,91 Cl 22,3 S 40,43 %

Gef. 15,37 1,98 23,1 40,11 %

3. Fraktion: Ausgangsstoff

Sdp._{0,1} 56 - 57°

Schmp. 35°; im Misch-Schmp. mit Bis-(methoxycarbonyl)-
disulfid (22a) keine Depression.

Ausbeute: 13,0 g (34 % d.Th.)

Acetyl-2-propoxycarbonyl-disulfid (30)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Trockenrohr und Tropftrichter wurden 24,0 g (210 mmol) mit Äther gewaschenes, über Phosphorpentoxyd getrocknetes und fein gepulvertes Kaliumthioacetat in 150 ml CCl_4 suspendiert und bei 40° langsam unter Rühren mit 31,9 g (206 mmol) 2-Propoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20c) versetzt. Nach 3 Std. war

die Suspension glasig geworden; sie wurde filtriert und das Filtrat am Vakuum-Rotationsverdampfer eingeeengt. Die zurückgebliebene gelbe Flüssigkeit wurde zweimal destilliert.

Sdp._{0,1} 59 - 60° $n_D^{20,5} = 1,5028$

Ausbeute: 36,0 g (91 % d.Th.)

Analyse: $C_6H_{10}O_3S_2$ (194,27)

3,596 mg Substanz: 4,851 mg CO_2 ; 1,696 mg H_2O

8,50 mg Substanz: 8,95 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 37,09 H 5,19 S 33,01 %

Gef. 36,81 5,28 33,76 %

Protonenresonanzspektrum:

Du. 1,35; Si. 2,48; He. 5,09.

2-Propoxycarbonyl-thiosulphenylchlorid (29c)

Zu 15,2 g (78 mMol) Acetyl-2-propoxycarbonyl-disulfid (30) in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, die sich in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr befanden, wurden bei -10° 5,6 g (78 mMol) Chlor in CCl_4 getropft. Man ließ über Nacht stehen, saugte am nächsten Morgen die flüchtigen Bestandteile i.V. ab und destillierte den Rückstand zweimal.

Sdp._{0,3} 36 - 37° $n_D^{21} = 1,5240$

Ausbeute: 11,0 g (75 % d.Th.). Gelbe Flüssigkeit.

Analyse: $C_4H_7ClO_2S_2$ (186,69)

65,9 mg Substanz: ber. 3,53 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung
gef. 3,54 ml

2,765 mg Substanz: 2,566 mg CO_2 ; 0,982 mg H_2O

8,43 mg Substanz: 2,23 ml 0,02 n $AgNO_3$ -Lösung

11,27 mg Substanz: 12,07 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 25,73 H 3,78 Cl 18,99 S 34,36 %

Gef. 25,32 3,97 18,80 34,34 %

IR-Spektrum: 3000 (s), 2940, 2880 (sh), 1760, 1730 (s), 1470, 1460, 1390, 1380, 1335 (m), 1170, 1090 (ss, br), 940 (w), 905 (s), 837 (ss), 782 (s) 668 (m).

Bis-(methoxycarbonyl)-trisulfid (31)

1,6 g (10 mMol) Methoxycarbonyl-thiosulfenylchlorid (29a) wurden in 25 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 3 g Kaliumjodid und 3 g Natriumthiosulfat in 20 ml Wasser 15 Min. durchgeschüttelt. Dabei trat Ausscheidung von el. Schwefel ein. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wäßrige zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, und die Methylenchlorid-Lösungen vereinigt, filtriert, getrocknet und eingeeengt. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 59°

Ausbeute: 0,8 g (74 % d.Th.). Zartgelbe Kristalle.

Analyse: $C_4H_6O_4S_3$ (214,29)

5,650 mg Substanz: 4,623 mg CO_2 ; 1,392 mg H_2O

6,85 mg Substanz: 9,60 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 22,42 H 2,82 S 44,89 %

Gef. 22,33 2,76 44,93 %

Phenyl-äthoxycarbonyl-disulfid (32a)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Trockenrohr und Tropftrichter wurden 2,5 g (18 mMol) Äthoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20b) in 25 ml abs. Äther langsam mit 2,0 g (18 mMol) Thiophenol in 25 ml Äther vereinigt. Nach 1 Std. wurde i.V. eingeeengt und der Rückstand destilliert.

Sdp._{0,01} 99° $n_D^{20} = 1,5790$

Ausbeute: 3,4 g (87 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_{10}O_2S_2$ (214,30)

5,535 mg Substanz: 10,189 mg CO_2 ; 2,315 mg H_2O

14,03 mg Substanz: 12,87 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 50,44 H 4,70 S 29,93 %

Gef. 50,24 4,68 29,41 %

Phenyl-methoxycarbonyl-trisulfid (32b)

Wie (32a), aus 1,40 g (88 mMol) Methoxycarbonyl-thio-sulphenylchlorid (29a) und 0,97 g (88 mMol) Thiophenol in abs. Äther.

Sdp._{0,8} 137 - 141° $n_D^{20} = 1,6278$

Ausbeute: 0,7 g (33 % d.Th.). Gelbe Flüssigkeit.

Analyse: $C_8H_8O_2S_3$ (232,34)

3,750 mg Substanz: 5,654 mg CO_2 ; 1,199 mg H_2O

10,23 mg Substanz: 12,93 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 41,35 H 3,47 S 41,40 %

Gef. 41,15 3,58 40,52 %

Äthoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid (34b)

In eine Lösung von 3,3 g (18 mMol) Äthoxycarbonyl-sulphenylbromid (21b) in 20 ml trockenem Benzol wurde unter Umschwenken die Lösung von etwa 3,3 g (18 mMol) N-Phenylthiocarbamidsäure-O-äthylester (33)⁸⁴⁾ in Benzol bis zur Entfärbung langsam eingetropft. Dann wurde am Vakuum-Umlaufverdampfer zur Trockne eingengt und der Rückstand zweimal aus Benzol/Petroläther umgefällt.

Schmelzverhalten: Schmelzen bei 56 - 88°, Verfestigung unter Gasentwicklung bei 100 - 140°, erneutes Schmelzen bei 152°.

84) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 4. Auflage, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1955), Band IX, 832

Ausbeute: 1,1 g (43 % d.Th.). Weißes, amorphes Pulver.

Analyse: $C_{10}H_{11}NO_3S_2$ (257,34)

5,620 mg Substanz: 9,725 mg CO_2 ; 2,219 mg H_2O

6,728 mg Substanz: 0,340 ml N_2 ; 736,5 Torr; 26,7°

15,71 mg Substanz: 11,95 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.	C 46,67	H 4,31	N 5,45	S 24,92 %
------	---------	--------	--------	-----------

Gef.	47,22	4,42	5,57	24,39 %
------	-------	------	------	---------

2-Propoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid (34c)

A) Wie (34b), aus 1,3 g (6,5 mMol) 2-Propoxycarbonyl-sulfenylbromid (21c) und etwa 1,2 g (6,5 mMol) N-Phenyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (33).

B) Wie (34b), aus 0,20 g (1,3 mMol) 2-Propoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20c) und etwa 0,25 g (1,3 mMol) N-Phenyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (33).

Schmp. und Misch-Schmp. der Rohsubst. von A u. B: 123°
Schmelzverhalten nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan:
Sintern bei etwa 80°, teilweises Sublimieren ab 180°,
Schmp. 233°. Wird die Probe in den auf 150° erwärmten
Linströmblock gebracht, schmilzt sie, und verfestigt sich
sofort wieder.

Ausbeute: quantitativ. Farblose Nadeln.

Analyse: $C_{11}H_{13}NO_3S_2$ (271,35)

3,946 mg Substanz: 7,041 mg CO_2 ; 1,706 mg H_2O

1,305 mg Substanz: 0,058 ml N_2 ; 743,5 Torr; 27,8°

15,50 mg Substanz: 11,58 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.	C 48,69	H 4,83	N 5,16	S 23,63 %
------	---------	--------	--------	-----------

Gef.	48,69	4,84	4,93	23,95 %
------	-------	------	------	---------

n-Butoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid (34d)

Wie (34b), aus 1,4 g (8,3 mMol) n-Butoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20d) und etwa 1,5 g (8,3 mMol) N-Phenyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (33). Aus n-Hexan umkristallisiert.

Schmp. 54°, bei weiterem Erhitzen Wiederverfestigung.

Ausbeute: quantitativ. Farblose Kristalle.

Analyse: $C_{12}H_{15}NO_3S_2$ (285,38)

5,790 mg Substanz: 10,665 mg CO_2 ; 2,755 mg H_2O

3,065 mg Substanz: 0,141 ml N_2 ; 728 Torr; 27,2°

9,05 mg Substanz: 6,66 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 50,50 H 5,30 N 4,91 S 22,47 %

Gef. 50,27 5,32 5,01 23,59 %

tert.-Butoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid (34e)

Wie (34b), aus 0,64 g (3,8 mMol) tert.-Butoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20e) und etwa 0,7 g (3,8 mMol) N-Phenyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (33). Aus n-Hexan umkristallisiert.

Schmp. 68°, bei weiterem Erhitzen Wiederverfestigung.

Ausbeute: quantitativ. Farblose Kristalle.

Analyse: $C_{12}H_{15}NO_3S_2$ (285,38)

4,546 mg Substanz: 8,458 mg CO_2 ; 2,220 mg H_2O

4,72 mg Substanz: 3,40 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 50,50 H 5,30 S 22,47 %

Gef. 50,77 5,47 23,09 %

(2-Bromcyclohexyl)-(2-propoxycarbonyl)-sulfid (36a)

In einem Vierhalskolben mit 2 Tropftrichtern, Rührer und Trockenrohr wurden 23,5 g (145 mMol) Acetyl-2-propoxycarbonyl-sulfid (15c) in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff auf

-15° gekühlt und während 30 Min. die Lösung von 23,2 g (145 mMol) Brom in 25 ml CCl_4 zugetropft. Nach weiteren 10 Min. Rühren wurden 12,0 g (145 mMol) Cyclohexen langsam eingetropft; bei den letzten Tropfen schlug die Farbe von tiefrot nach gelb um. Der Rührer blieb noch kurze Zeit in Tätigkeit. Dann wurde die rauchende Flüssigkeit i.V. eingeengt, der Rückstand (der weiter kräftig Bromwasserstoff entwickelte) sorgfältig entgast, fraktioniert, und die einzelnen Fraktionen erneut destilliert.

1. Fraktion: 1,2-Dibromcyclohexan

Sdp.₁₅ 110° (Literatur: Sdp.₁₃ 101 - 102°)

$n_D^{20} = 1,5515$ (Literatur: $n_D^{24} = 1,5521$)

Ausbeute: 6,5 g (19 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (241,97)

4,993 mg Substanz: 5,504 mg CO_2 ; 1,912 mg H_2O

10,75 mg Substanz: 4,42 ml 0,02 n AgNO_3 -Lösung

Ber. C 29,78 H 4,17 Br 66,05 %

Gef. 30,09 4,28 65,76 %

2. Fraktion: (2-Bromcyclohexyl)-(2-propoxycarbonyl)-sulfid (36a)

Sdp._{0,05} 101° $n_D^{20} = 1,5163$

Ausbeute: 28,3 g (70 % d.Th.). Farblose, ölige Flüssigkeit.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_2\text{S}$ (281,22)

5,398 mg Substanz: 8,471 mg CO_2 ; 2,980 mg H_2O

5,61 mg Substanz: 1,00 ml 0,02 n AgNO_3 -Lösung

12,42 mg Substanz: 4,60 ml 0,01 m $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

Ber. C 42,71 H 6,09 Br 28,42 S 11,40 %

Gef. 42,82 6,18 28,37 11,88 %

Bei der Umsetzung entstand außerdem bis-(2-propoxycarbonyl)-disulfid (22c), das die Fraktionen verunreinigte und das nur durch wiederholte Destillation abgetrennt werden konnte. Es wurde nicht näher identifiziert.

Umsetzungen von Acyl-sulfenylhalogeniden (2) mit
Alkalicyaniden

- A) Etwa 1 g 2-Propoxycarbonyl-sulfenylchlorid (20c) in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einer gesättigten wäßrigen Natriumcyanidlösung einige Minuten geschüttelt. Dabei trat leichte Erwärmung ein. Die abgetrennte org. Phase wurde getrocknet und eingeengt.
IR-Spektrum des Rückstands: 2190 (scharf), 1980 cm^{-1} (breit). (Abb. 16).
- B) Beim Durchschütteln einer Lösung von 0,2 g p-Nitrobenzoyl-sulfenylchlorid (2d) in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff mit wäßriger Natriumcyanid-Lösung färbte sich die wäßrige Phase gelb; die org. Phase wies im IR-Spektrum bei 2190 cm^{-1} und bei $1960 - 1990\text{ cm}^{-1}$ keine Absorption auf. - Auch andere Lösungsmittel wie Äther, Eisessig und Aceton führten nicht zu den gesuchten Produkten.

Umsetzungen von Bender'schem Salz (14b) mit Halogen-
cyanen

- A) 2,9 g (20 mmol) Bender'sches Salz (14b) wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und auf -20° abgekühlt. 2,1 g (20 mmol) Bromcyan in 30 ml CCl_4 wurden zugetropft und 24 Std. weitergerührt, während sich der Ansatz langsam erwärmte. Dann wurde filtriert und am Vakuum-Umlaufverdampfer bei 30° eingeengt. Rohsubstanz:
 $n_D^{20} = 1,4820$;
1. Fraktion: Gemisch aus Äthoxycarbonyl-thiocyanat (37)
und Äthoxycarbonyl-isothiocyanat (38)

Sdp. ₁₂ 82-86°	Literatur ⁵³⁾ : (37) Sdp. ₂ 41,2 - 41,9°;
$n_D^{20} = 1,4650$	$n_D^{25,3} = 1,4570$
	(38) Sdp. _{1,8} 25,5 - 26,7°
	$n_D^{25,3} = 1,4930$

IR-Spektrum: 2195 (scharf), 1990 cm^{-1} (breit).
(Literatur⁵³⁾ : 2190 bzw. 1960 - 1990 cm^{-1}).

2. Fraktion: Bis-(äthoxycarbonyl)-disulfid (22b)

Sdp. _{0,05} 64°	(Reinsubstanz: Sdp. _{0,7} 95 - 97°)
$n_D^{20} = 1,4995$	(Reinsubstanz: $n_D^{20} = 1,5010$)

B) Wie bei A) beschrieben, wurden 7,2 g (50 mMol) Bender'sches Salz (14b) mit 3,0 g (49 mMol) Chlorcyan in 120 ml Äther umgesetzt. Rohsubstanz: $n_D^{21} = 1,4628$; Ausbeute: quantitativ. Der Brechungsindex deutet auf Bis-(äthoxycarbonyl)-sulfid (16b) (Reinsubstanz $n_D^{20} = 1,4581$) als Hauptprodukt. Daneben entstanden (37) und (38).

IR-Spektrum: 2195 (scharf), 1990 cm^{-1} (breit).

Umsetzung von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b)

mit Anilin

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Gas-Zuleitung und Gas-Ableitung wurden 1,50 g (10 mMol) Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) mit 25 ml Äther verdünnt. Durch den Kolben wurde ein mit konzentrierter Natronlauge gewaschener Stickstoffstrom geleitet; er perlte nach dem Verlassen der Apparatur durch Barytwasser. 3,10 g (10 mMol) Anilin, mit Äther verdünnt, wurden zutropft. Nach wenigen Sekunden trübte sich das Barytwasser; es gab mit Natriumpentacyanonitrosylferrat(II)-Lösung eine Violett-Färbung (Nachweis von Kohlenoxysulfid).

Aus der eingeeengten Reaktionsmischung kristallisierte Acetanilid.

Schmp. 115° ; Misch-Schmp. mit authent. Substanz: 115° .

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde kein Stickstoffstrom durch den Kolben geleitet. Auch unter diesen Bedingungen trat keine Salzfällung auf. Ausbeute an Acetanilid: 1,20 g (89 % d.Th.).

Umsetzungen von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) mit

Morpholin

- A) In einem Kolben mit Rührer, Trockenrohr und Tropftrichter wurden zu einer Lösung von 1,50 g (10 mMol) Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) in 25 ml Äther 2,61 g (30 mMol) Morpholin, mit 10 ml Äther verdünnt, zugetropft. Dabei schieden sich weiße Kristalle aus. Sie wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen, getrocknet und bei 130° unter Normaldruck sublimiert.

Morpholinium-4-morpholincarbothiolat (41)⁵⁹⁾

Ausbeute: 1,90 g (81 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_{18}N_2O_3S$ (234,31)

36,8 mg Substanz: ber. 1,57 ml 0,1 n Jodlösung
gef. 1,53 ml

3,018 mg Substanz: 5,087 mg CO_2 ; 2,089 mg H_2O

4,170 mg Substanz: 0,453 ml N_2 ; 730,0 Torr; $29,2^{\circ}$

Ber. C 46,13 H 7,74 N 11,95 %

Gef. 46,00 7,75 11,79 %

Protonenresonanzspektrum: Abb. 17.

Das beim Abtrennen des Salzes erhaltene Filtrat wurde eingeeengt und der Rückstand destilliert.

4-Acetylmorpholin

Sdp._{0,6} $72 - 76^{\circ}$

(Literatur: Sdp.₇₅₉ $242,2 - 242,6^{\circ}$)

$n_D^{24} = 1,4820$

(Literatur: $n_D^{25} = 1,4831$)

Analyse: $C_6H_{11}NO_2$ (129,15)

3,821 mg Substanz: 0,368 ml N_2 ; 733,0 Torr; 28,0°.

Ber. N 10,85 %

Gef. 10,53 %

B) Wie A), durch Zutropfen von unverdünntem Morpholin in die Lösung des Sulfids (15b) bei -65°. Die sofort entstehende flockige Fällung verflüssigte sich beim Erwärmen und wurde bei 0° wieder fest. Sie wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet.

Morpholinium-4-morpholincarbothiolat (41)

Analyse: 70,5 mg Substanz: ber. 3,01 ml 0,1 n Jodlösung
gef. 2,96 ml

Umsetzung von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b)
mit n-Butylamin

Wie voriger Versuch (A), durch Vereinigen von 4,5 g (30 mMol) Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) mit 6,6 g (90 mMol) n-Butylamin in Äther. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen, und aus ihrer Lösung in Chloroform mit Äther gefällt.

n-Butylammonium-n-butylamincarbothiolat (42)

Schmp. 103° (unter Sublimieren)

Ausbeute: 2,9 g (47 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_{22}N_2OS$ (206,35)

113,2 mg Substanz: ber. 5,48 ml 0,1 n Jodlösung
gef. 5,55 ml

4,706 mg Substanz: 7,042 mg CO_2 ; 4,495 mg H_2O

3,014 mg Substanz: 0,378 ml N_2 ; 730,0 Torr; 29,3°

12,73 mg Substanz: 6,00 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 52,39 H 10,75 N 13,57 S 15,54 %

Gef. 52,41 10,68 13,60 15,13 %

Das beim Abtrennen des Salzes erhaltene Filtrat wurde eingeeengt und der Rückstand destilliert.

Essigsäure-n-butylamid

Sdp._{0,1} 68° (Literatur: Sdp.₁₄ 117,5°)

$n_D^{21} = 1,4396$ (Literatur: $n_D^{19,8} = 1,4406$)

Analyse: C₆H₁₃NO (115,17)

3,925 mg Substanz: 8,969 mg CO₂; 4,001 mg H₂O

3,502 mg Substanz: 0,403 ml N₂; 732,0 Torr; 29,1°

Ber. C 62,57 H 11,38 N 12,16 %

Gef. 62,36 11,41 12,46 %

Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfid (44)

Die als nicht destillierbare Flüssigkeit beschriebene⁶²⁾⁶³⁾ Substanz wurde entsprechend Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) aus 25,0 g (156 mMol) Kaliumäthylxanthogenat und 12,2 g (156 mMol) Acetylchlorid in 150 ml Tetrachlorkohlensstoff bei 0° hergestellt. Dauer der Umsetzung 3 Std.

Sdp._{0,08} 54° $n_D^{21} = 1,5513$

Ausbeute: Rohprodukt quantitativ; nach der Destillation 22,0 g (86 % d.Th.). Gelbe, ölige Flüssigkeit.

Analyse: C₅H₈O₂S₂ (164,24)

6,689 mg Substanz: 9,008 mg CO₂; 2,929 mg H₂O

10,52 mg Substanz: 12,50 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

10,70 mg Substanz: 12,75 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 36,56 H 4,91 S 39,04 %

Gef. 36,75 4,90 38,09; 38,21 %

Protonenresonanzspektrum:

Tr. 1,48; Si. 2,39; Qua. 4,64.

IR-Spektrum: 3000 (s), 2950,2900 (sh), 1740 (ss), 1710 (sh), 1440,1410 (w), 1360,1345 (m), 1270 (ss,br), 1110,1040 (s), 1010 (sh), 940 (s), 845 (m), 812,695 (w).

Umsetzung von Kalium-äthyltrithiocarbonat mit
Acetylchlorid

Entsprechend der für Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (15b) gegebenen Vorschrift wurden 30,0 g (170 mMol) trockenes Kalium-äthyltrithiocarbonat in 120 ml Schwefelkohlenstoff mit 13,3 g (170 mMol) Acetylchlorid bei -25° umgesetzt. Das Gemisch nahm während des Zutropfens von Acetylchlorid tomatenrote Farbe an. Dauer der Umsetzung 3 Std. Das Rohprodukt wurde im Feinvakuum bei Zimmertemperatur sorgfältig von flüchtigen Bestandteilen befreit.

$$n_D^{25} = 1,612$$

Ausbeute: 18,0 g

Protonenresonanzspektrum, nach 24-stündiger Aufbewahrung bei Zimmertemperatur gemessen (Abb.18).

Tr. 1,38; Si. 2,39; Qua. 3,28 :

Thioessigsäure-äthylester (77 Mol %)

Tr. 1,49; Si. 2,39; Qua. 4,66 :

Acetyl-äthylmerkaptothiocabonyl-sulfid (45) (23 Mol %)

Bei Versuchen, das Gemisch im Feinvakuum zu fraktionieren, trat vollständige Zersetzung ein.

Umsetzung von Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfid (44)
mit Chlor

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurde die Lösung von 20,5 g (125 mMol) Acetyl-äthoxythiocarbonyl-sulfid (44) in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff auf -30° gekühlt und 17,8 g (250 mMol) Chlor in 90 ml CCl_4 zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile bei 12 Torr und 30° abgesaugt und der Rückstand fraktioniert. Dabei wurde die Hauptfraktion in mehrere Fraktionen mit geringen Siedeintervallen geteilt; die Fraktion mit der geringsten Carbonyl-Absorption im

IR-Spektrum (bei 1800 cm^{-1}) wurde erneut destilliert. Zur Destillation sind nur weitlumige, kurze Brücken geeignet.

Ein Ansatz mit 20,5 g (125 mmol) Sulfid (44) und 26,6 g (375 mmol) Chlor brachte dasselbe Ergebnis.

Substanz (48)

Sdp._{0,1} 55 - 56°

$$n_D^{21,5} = 1,5622$$

Ausbeute: Rohsubstanz quant., Reinsubstanz nach der Destillation 12,2 g (43 % d.Th.). Gelbe Flüssigkeit.

Analyse: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OS}_2$ (227,57)

5,377 mg Substanz: 3,133 mg CO_2 ; 1,068 mg H_2O

12,60 mg Substanz: 8,15 ml 0,02 n AgNO_3 -Lösung

14,03 mg Substanz: 12,50 ml 0,01 m $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

Ber. C 15,83 H 2,21 Cl 46,75 S 28,18 %

Gef. 15,90 2,22 45,92 28,56 %

Bestimmung des Oxydationsäquivalents:

Einwaage (mg)	ber.für(48a)	ber.für(48b)	gef.(Kalte) ^{a)}	gef.(Hitze) ^{b)}
	ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung			
80,7	7,10	3,55	6,02	
51,5	4,54	2,27	3,55	
86,0	7,56	3,78	4,62	
103,2	9,08	4,54	5,49	8,82
80,9	7,12	3,56	4,48	6,80

a) Methode s. Allgemeine Angaben S.89

b) Die in der Kälte austitrierte Lösung wurde mit überschüssiger 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung 2 Std. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit 0,1 n Jodlösung zurücktitriert.

Protonenresonanzspektrum: (Abb. 19):

Tr. 1,40; Qua. 4,12

IR-Spektrum: Abb. 20.

Die im Feinvakuum bei Zimmertemperatur entgaste Rohsubstanz stimmte in Brechungsindex, Protonenresonanzspektrum und IR-Spektrum mit der Reinsubstanz überein. Sie konnte daher ohne Destillation zu Umsetzungen verwendet werden.

Umsetzung von (48) mit 2,4-Dinitrothiophenol

1,0 g (5 mMol) 2,4-Dinitrothiophenol⁸⁵⁾ wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und zur Lösung von 1,1 g (5 mMol) Substanz (48) getropft; dabei entwickelte sich Chlorwasserstoff. Die über Nacht ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

Substanz (50)

Schmp. 215° (Zers.)

Analyse: $C_{21}H_{14}N_6O_{13}S_5$ (718,70)

3,690 mg Substanz: 4,768 mg CO₂; 0,589 mg H₂O

3,942 mg Substanz: 5,072 mg CO₂; 0,591 mg H₂O

2,986 mg Substanz: 0,327 ml N₂; 730,5 Torr; 25,6°

9,29 mg Substanz: 6,32 ml 0,01 m Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber. C 35,10 H 1,96 N 11,70 S 22,31 %

Gef. 35,26 1,79 12,03 21,81 %

35,11 1,68

Bis-(N-phenylcarbamoyl)-trisulfid (51)

0,85 g (3,7 mMol) Substanz (48) wurden in 10 ml Benzol gelöst und eine 10-prozentige Lösung von N-Phenyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (33)⁸⁴⁾ in Benzol bis zum Farbumschlag von Dunkelgelb nach Hellgelb zugetropft; Verbrauch etwa 1,0 g (5,5 mMol). Eine Probe des Gemisches:

85) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, Berlin (1923), 6. Band (Hauptwerk), 342

setzte beim Schütteln mit Kaliumjodidlösung nach einer Stunde noch immer Jod frei. Der gesamte Ansatz wurde i.V. zur Trockne eingeeengt und die zurückgebliebene amorphe Substanz erst aus n-Hexan, dann aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

Schmp. 234° , unter Sublimieren.

Analyse: $C_{14}H_{12}N_2O_2S_3$ (336,45)

6,991 mg Substanz: 12,889 mg CO_2 ; 2,361 mg H_2O

3,107 mg Substanz: 0,233 ml N_2 ; 719,0 Torr; $29,1^{\circ}$

7,42 mg Substanz: 6,70 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 49,97 H 3,60 N 8,32 S 28,60 %

Gef. 50,31 3,78 8,02 28,95 %

Umsetzung von (48) mit 1 Mol Cyclohexen

35 g (154 mMol) Substanz (48) wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr mit 50 ml Frigen 113⁷²⁾ verdünnt und auf -20° abgekühlt. Dann tropfte man 12,6 g (154 mMol) dest. Cyclohexen langsam zu, entfernte nach 6 Std. das Kältebad und ließ weitere 18 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Die Reaktionsmischung rauchte an der Luft und hinterließ nach dem Absaugen der flüchtigen Bestandteile 40 g eines rotgelben, ebenfalls rauchenden Rückstandes. Beim Fraktionieren trat weitgehende Zersetzung ein, so daß nur eine geringe Menge nicht vollständig reiner Substanz isoliert werden konnte.

Unreines (2-Chlorcyclohexyl)-(chlorcarbonyl)-disulfid (52c)

Sdp._{0,3} $96 - 98^{\circ}$ $n_D^{19} = 1,5700$

Ausbeute: 2,1 g (6 % d.Th.)

Analyse: $C_7H_{10}Cl_2OS_2$ (245,20)

3,812 mg Substanz: 4,984 mg CO_2 ; 1,538 mg H_2O

9,72 mg Substanz: 4,18 ml 0,02 n $AgNO_3$ -Lösung

14,02 mg Substanz: 11,12 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 34,28 H 4,11 Cl 28,92 S 26,16 %
Gef. 35,68 4,52 30,50 25,43 %
IR-Spektrum: 2970,2880,1790,1450 (ss), 1340,1280,1260,
1200 (w), 1145, (w; $\downarrow$ c-o!) 985 (s), 910,847 (w), 795 (ss),
740 (m), 695 (w).

Umsetzung von (48) mit 2 Mol Cyclohexen

Wie voriges, aus 89 g (390 mMol) Substanz (48) und 64 g (780 mMol) dest. Cyclohexen in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff bei anfangs -20° . Nach 24-stündigem Stehen wurde der Ansatz 90 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, darauf die flüchtigen Bestandteile am Vakuum-Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand fraktioniert. Die nach mehrmaliger Destillation erhaltene Substanz kristallisierte durch; sie wurde abgesaugt und mit wenig Petroläther gewaschen.

Bis-(2-chlorcyclohexyl)-sulfid (53)

Sdp._{0,01} 123° (Literatur^{68b}): Sdp.₁ 170 - 173°
Schmp. 72° (Literatur^{68a}): Schmp. 72 - $73,5^{\circ}$
Ausbeute: 32 g (31 % d.Th.)
Analyse: $C_{12}H_{20}Cl_2S$ (267,26)

4,925 mg Substanz: 9,698 mg CO_2 ; 3,273 mg H_2O
16,87 mg Substanz: 6,35 ml 0,01 m $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber. C 53,93 H 7,54 S 12,00 %
Gef. 53,73 7,44 12,07 %
IR-Spektrum: 2960,2880 (ss), 1460 (sh), 1450 (s), 1340,1330,
1280,1220,1205 (m), 1180,1120,1035 (w), 980 (ss), 905,875,
840,815,760 (m), 750,725 (s).

Thermische Zersetzung von (48)

70 g (310 mMol) Substanz (48) wurden im Siedekolben einer Destillationsapparatur, der mit einem Calciumchloridrohr verschlossen war, 2 Std. auf 100° erhitzt. Dann wurde über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert, und die bei $40 - 52^{\circ}$ und 12 Torr übergehende Fraktion nochmals destilliert.

Substanz (54)

Sdp.₉ 44° ; Sdp.₁₂ 49° ; $n_D^{24} = 1,5911$

Ausbeute: 19,0 g (38 % d.Th.). Rote, rauchende Flüssigkeit.

Analyse: CCl_2OS_2 (163,05)

6,482 mg Substanz: 1,753 mg CO_2 ; 0,090 mg H_2O

7,74 mg Substanz: 4,71 ml 0,02 n AgNO_3 -Lösung

14,50 mg Substanz: 17,45 ml 0,01 m $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

Ber. C 7,37 H 0,00 Cl 43,49 S 39,33 %

Gef. 7,38 0,16 43,21 38,58 %

Bestimmung des Oxydations-Äquivalents:

Einwaage mg	ber. für (54a)	ber. für (54b)	gef. (Kälte) ^{a)}	gef. (Hitze) ^{b)}
	ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung			
55,8	6,84	3,42	4,48	16,50
29,8	3,66	1,83	2,60	
142,9	17,54	8,77	12,79	

a) Methode s. Allgemeine Angaben S.89

b) Die in der Kälte austitrierte Lösung wurde mit überschüssiger 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung 2 Std. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit 0,1 n Jodlösung zurücktitriert.

IR-Spektrum: Abb. 21

Umsetzung von (54) mit Methylmerkaptan

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurden 16,4 g (100 mMol) Substanz (54) in 60 ml Frigen 113 ⁷²⁾ auf -20° gekühlt und 11 g (230 mMol) Methylmerkaptan in Anteilen zugegeben. Nach 48 Std. Reaktionszeit bei -20° wurde der Ansatz, obwohl eine entgaste Probe aus Kaliumjodidlösung Jod freimachte, am Vakuum-Rotationsverdampfer bei 35° von flüchtigen Bestandteilen befreit. Dabei trat plötzliche Druckzunahme auf, und der Rückstand verfärbte sich von farblos nach rotgelb. Er bestand nach seinem Verhalten beim Fraktionieren aus einem komponentenreichen Gemisch. Die beiden Hauptprodukte wurden isoliert.

1. Fraktion: Methyl-thiosulfenylchlorid (57)

Sdp.₃₄ $40 - 42^{\circ}$ (Literatur⁷³⁾: Sdp.₁₂ $29 - 30^{\circ}$)

$n_D^{22} = 1,5745$

Analyse: CH_3ClS_2 (114,62)

33,0 mg Substanz: ber. 2,88 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung
gef. 2,64 ml

3,103 mg Substanz: 1,185 mg CO_2 ; 0,662 mg H_2O

Ber. C 10,48 H 2,64 %

Gef. 10,42 2,39 %

2. Fraktion: Dimethyltetrasulfid (58)

Sdp._{0,15} $42 - 43^{\circ}$ (Literatur⁸⁶⁾: Sdp._{1,5} $68 - 70^{\circ}$)

$n_D^{23} = 1,6588$ (Literatur⁸⁶⁾: $n_D^{20} = 1,6621$)

Analyse: $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_4$ (158,33)

8,73 mg Substanz: 21,70 ml 0,02 m $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

Ber. S 81,01 %

Gef. 79,69 %

56) R.O.Fuson, C.J. Price, D.M.Burness, R.E.Foster, J.R.Hatchard und R.D.Lipscomb, *Inorg.Chemistry*, 1, 487 (1962)

Lebenslauf

Am 26. April 1939 wurde ich als Sohn des Zahnarztes Dr. Walter Steudel und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Rothe, in Stuttgart geboren. Mein Vater starb 1943; meine Mutter ist mit dem Ingenieur Georg Warbanoff wiederverheiratet.

Ich besuchte 1945 - 1949 die Volksschule und anschließend das Georgii-Gymnasium in Esslingen am Neckar. Der Reifeprüfung folgte von 1958 ab die Praktikantenzeit in der Bahnhofapotheke Esslingen bei Dr. Hans Maiss. 1960 legte ich in Stuttgart die pharmazeutische Vorprüfung ab.

Im Sommersemester 1960 begann ich das Studium der Pharmazie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen, ging im Winter 1961/62 für ein Semester an die FU Berlin und legte im Herbst 1963 in Tübingen die pharmazeutische Staatsprüfung ab. Danach war ich als Kandidat in Esslingen, Hamburg und Reichenbach/Fils tätig.

Im Oktober 1964 begann ich, nach einem Vorbereitungspraktikum, am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. H.Böhme die vorliegende Arbeit. Im März 1965 erhielt ich die Bestallung als Apotheker; 1966 wurde mir die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle übertragen.

Seit März 1965 bin ich mit der Lehrerin Gerhild Dannemann verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Damen und Herren Professoren und Dozenten Balli, Bergner, Böhme, Bünning, Cyran, Graf, Grahle, Hanack, W.Hückel, Hummel, Koransky, Kreutzkamp, Krüger, Mägdefrau, Eu.Müller, Musso, Nultsch, Rüdorff, Schenck, B.Schmidt, W.Schmidt, Severin, Zimmermann.



